



VLAAMSE MILIEUMAATSCHAPPIJ



# Milieurapport Vlaanderen MIRA

## Achtergronddocument

Thema Verspreiding van persistente organische polluenten

# Achtergronddocument Verspreiding van gebromeerde vlamvertragers

## Coördinerend auteur

*Mai Wevers, Vito*

## Auteurs

*Stefan Voorspoels, Toxicologisch Centrum, Universiteit Antwerpen*

*Adrian Covaci, Toxicologisch Centrum, Universiteit Antwerpen*

*Laurence Roosens, Toxicologisch Centrum, Universiteit Antwerpen*

*Hugo Neels, Toxicologisch Centrum, Universiteit Antwerpen*

*Paul Schepens, Toxicologisch Centrum, Universiteit Antwerpen*

*Claude Belpaire, Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer*

*Greet Goemans, Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer*

*Jacob De Boer, Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek, IJmuiden*

*Helga D'Havé, Onderzoeksgroep Ecofysiologie, Biochemie en Toxicologie, Universiteit Antwerpen*

*Wim De Coen, Onderzoeksgroep Ecofysiologie, Biochemie en Toxicologie, Universiteit Antwerpen*

*Hugo Van Hooste, MIRA, VMM*

*Laatst bijgewerkt: december 2007*

**Woord vooraf**

Dit is het achtergronddocument voor het themahoofdstuk Verspreiding van gebromeerde vlamvertragers. Elk thema staat voor een milieuverstoring. Het achtergronddocument bundelt de kennis en informatie aangedragen in de MIRA-T-rapporten vanaf 2003. De inhoud is bijgewerkt tot en met het laatste MIRA-T-rapport, MIRA-T 2007.

Het Milieu- en natuurrapport Vlaanderen heeft de decretale opdracht enerzijds om de toestand van het milieu en het tot nu toe gevoerde milieubeleid te analyseren en te evalueren, en anderzijds om de verwachte ontwikkeling van het milieu volgens relevante beleidsscenario's te beschrijven. Daartoe werken een auteursgroep en kritische lezers (lectoren), onder coördinatie van het MIRA-team, jaarlijkse themarapporten (MIRA-T), vijfjaarlijkse scenario-rapporten (MIRA-S) en beleidsevaluatierapporten (MIRA-BE) uit. De rapporten worden beschikbaar gemaakt aan beleidsmakers en het brede publiek. Themarapporten zijn compacte studies van de verstoringketens en onderbouwen de jaarlijkse milieujaarprogramma's van de Vlaamse overheid. Scenario-rapporten zijn uitgebreide modelstudies van de verstoringketen en leveren noodzakelijke inzichten om het Vlaamse milieubeleidsplan op te stellen. Beleidsevaluatierapporten zijn diepgaande studies over milieugerelateerde beleidsthema's.

Het doel van de themahoofdstukken is het samenbrengen van kwantitatieve inzichten in de milieudruk (pressure) van de verantwoordelijke doelgroepen of sectoren (zowel brongebruik als emissies), de hieruit voortvloeiende milieutoestand (state) in de milieucompartimenten lucht, water en bodem en de gevolgen (impact) voor mens, natuur en economie. Hiertoe worden indicatoren opgesteld vanuit de conceptuele milieuverstoringketen (DPSI-R-denkkader). Ten opzichte van het afgeleide MIRA-T-rapport worden in dit achtergronddocument ook de onderliggende maatschappelijke activiteiten (driving forces) behandeld. De evolutie van de indicatoren wordt getoetst aan beleidsdoelstellingen. Ten slotte worden de ingezette beleidsinstrumenten en genomen maatregelen geëvalueerd (response), telkens per schakel van de verstoringketen. Daarbij kunnen ook extra maatregelen worden geformuleerd om de doelstellingen te halen. Een sectorgerichte benadering van de milieudruk en de achterliggende maatschappelijke activiteiten voor alle milieuthema's samen is terug te vinden in de sectorale achtergronddocumenten.

Dit document wordt elk jaar bijgewerkt en is raadpleegbaar op de websites <http://www.milieurapport.be/AG> en <http://www.vmm.be>

Overname wordt aangemoedigd mits bronvermelding.

Hoe citeren?

Korte citering: MIRA Achtergronddocument 2007, Verspreiding van gebromeerde vlamvertragers

Volledige citering: MIRA (2007) Milieu- en natuurrapport Vlaanderen, Achtergronddocument 2007, Verspreiding van gebromeerde vlamvertragers, Mai Wevers, Stefan Voorspoels, Adrian Covaci, Hugo Van Hooste, Vlaamse Milieumaatschappij, <http://www.milieurapport.be/AG>

## Inhoudsopgave

|                                                                                          |                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>COÖRDINEREND AUTEUR</b> .....                                                         | 2                                   |
| <b>AUTEURS</b> .....                                                                     | 2                                   |
| <b>LECTOREN</b> .....                                                                    | FOUT! BLADWIJZER NIET GEDEFINIEERD. |
| <b>INHOUDSOPGAVE</b> .....                                                               | 4                                   |
| <b>BESCHRIJVING VAN DE VERSTORING</b> .....                                              | 6                                   |
| <b>1   INLEIDING</b> .....                                                               | 6                                   |
| 1.1   CHEMISCHE STRUCTUUR .....                                                          | 6                                   |
| 1.2   TOXICITEIT .....                                                                   | 8                                   |
| 1.3   ALGEMEEN KADER: BIOMAGNIFICATIE .....                                              | 8                                   |
| <b>INDICATOREN</b> .....                                                                 | 9                                   |
| <b>1   GEBRUIK VAN GEBROMEERDE VLAMVERTRAGERS</b> .....                                  | 9                                   |
| 1.1   GEBRUIK VAN BFR's     D.....                                                       | 9                                   |
| 1.1.1   <i>Totaal</i> .....                                                              | 9                                   |
| 1.1.2   <i>Verspreidingsbronnen en temporele trends</i> .....                            | 10                                  |
| 1.1.3   <i>Europees beleid</i> .....                                                     | 11                                  |
| <b>2   BFR-CONCENTRATIE IN WATERBODEMS EN IN OPPERVLAKTEWATER</b> .....                  | 12                                  |
| 2.1   BFR-CONCENTRATIE IN WATERBODEMS     S.....                                         | 12                                  |
| 2.2   PBDE's IN SEDIMENTEN .....                                                         | 13                                  |
| 2.3   BFR-CONCENTRATIES IN OPPERVLAKTEWATER, IN ZWEVEND STOF EN IN REGENWATER     S..... | 15                                  |
| 2.4   BFR-CONCENTRATIES IN LOZINGEN .....                                                | 15                                  |
| <b>3   BFR-CONCENTRATIES IN AQUATISCHE BIOTA</b> .....                                   | 16                                  |
| 3.1   BFR-CONCENTRATIES IN PALING UIT VLAAMSE OPPERVLAKTEWATERS     I.....               | 16                                  |
| 3.2   BFR-CONCENTRATIES IN ONGEWERVELDEN EN VIS UIT DE NOORDZEE EN DE SCHELDE     I..... | 18                                  |
| 3.3   HBCD IN VIS UIT DE SCHELDE .....                                                   | 20                                  |
| 3.4   PBDE's IN VIS EN MOSSELEN .....                                                    | 21                                  |
| <b>4   BFR-CONCENTRATIES IN TERRESTRISCHE BIOTA</b> .....                                | 22                                  |
| 4.2   BFR's IN ROOFVOGELS .....                                                          | 23                                  |
| 4.3   BFR's IN VOSSEN .....                                                              | 27                                  |
| 4.4   BFR-CONCENTRATIES IN EGELS     I.....                                              | 29                                  |
| <b>5   BIOMAGNIFICATIE-POTENTIEEL VAN PBDE'S</b> .....                                   | 31                                  |
| <b>6   BFR-CONCENTRATIE IN MENS</b> .....                                                | 32                                  |
| 6.1   INLEIDING .....                                                                    | 32                                  |
| 6.2   BFR-CONCENTRATIE IN MENSELIJK VETWEEFSEL     I.....                                | 34                                  |
| 6.3   BFR-CONCENTRATIE IN MENSELIJKE SERUM.....                                          | 37                                  |
| 6.4   BFR-CONCENTRATIE IN BELGISCHE VOEDING.....                                         | 40                                  |
| 6.5   BFR-CONCENTRATIE IN VISOLIE DIEETSUPPLEMENTEN     I.....                           | 41                                  |
| <b>MIRA-REFERENTIES</b> .....                                                            | 44                                  |
| <b>REFERENTIES</b> .....                                                                 | 44                                  |
| <b>MEDEWERKERS VOORGAANDE MIRA-RAPPORTEN</b> .....                                       | 49                                  |
| <b>LECTOREN</b> .....                                                                    | 49                                  |
| <b>AFKORTINGEN</b> .....                                                                 | 50                                  |

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| <b>BEGRIPPEN.....</b> | <b>50</b> |
| <b>EENHEDEN.....</b>  | <b>51</b> |

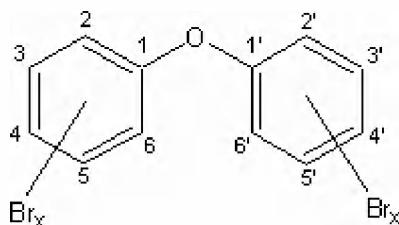
# Beschrijving van de verstoring

## 1 | Inleiding

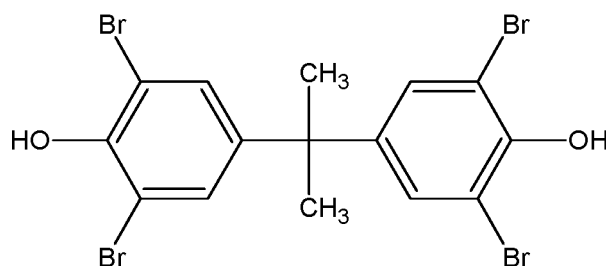
### 1.1 | Chemische structuur

Vlamvertragers zijn een heel diverse groep van chemische stoffen. Ze worden gebruikt om de brandveiligheid van o.a. gebruiksvoorwerpen en gebouwen te verhogen. Deze producten worden tijdens het productieproces toegevoegd aan bv. kunststof voor gebruik in computers, televisietoestellen, textiel, isolatiemateriaal, tapijten, gordijnen, enz. De klasse van vlamvertragers die momenteel de meeste aandacht vraagt uit milieutoxicologisch oogpunt, zijn de gebromeerde vlamvertragers (BFR's, Brominated Flame Retardants). Ook hierin zijn weer verschillende klassen te onderscheiden: Het doel van BFR's is de ontvlambaarheid van producten te verminderen en de kunststofmaterialen niet te laten bijdragen aan de verdere ontwikkeling of verspreiding van een brand. We onderscheiden vier hoofdtypen van BFR's: polygebromeerde difenylethers (PBDE's), tetrabroombisfenol - A (TBBP-A) & derivaten, hexabroomcyclododecaan (HBCD; is een complex mengsel van verschillende enantiomeren) en de inmiddels niet meer geproduceerde polygebromeerde bifenylen (PBB's). De chemische structuur van deze producten is weergegeven in figuren 1 tot 6. Daarnaast zijn er nog vele andere gebromeerde vlamvertragers in omloop. Aangezien ze slechts recent werden geïntroduceerd, is er naar deze producten nog niet veel onderzoek gedaan. Gegevens mbt. België zijn momenteel niet beschikbaar. De meest bekende van deze groep "nieuwe" gebromeerde vlamvertragers zijn decabroomdifenyl ethaan en 1,2-bis(tribroomfenoxy)ethaan (figuren 5-6).

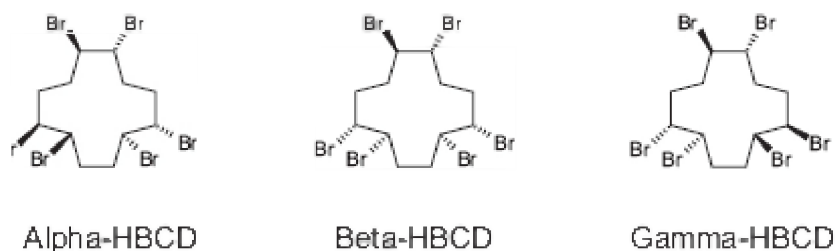
*Figuur 1: Structuur van PBDE's*



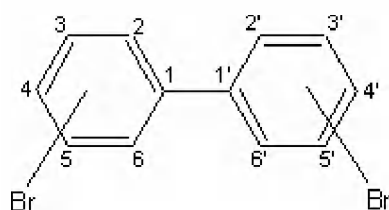
*Figuur 2: Structuur van TBBP-A*



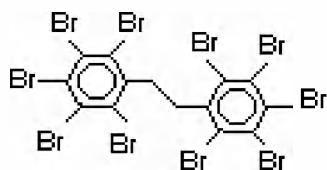
*Figuur 3: Structuur van 3 principale HBCD isomeren*



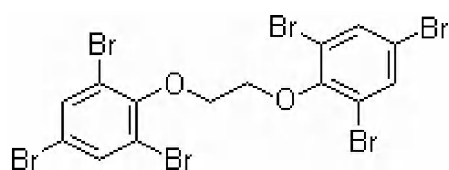
*Figuur 4: Structuur van PBB's*



*Figuur 5: Structuur van decabroomdifenyl ethaan*



*Figuur 6: Structuur van 1,2-bis(tribroomfenoxy)ethaan*



De producten die momenteel de meeste aandacht opeisen zijn de PBDE's en HBCD-isomeren. De chemische analyse van deze 2 groepen van verbindingen in milieustalen kan momenteel door de meeste laboratoria (goed) worden uitgevoerd. PBDE's kenmerken zich door hun gelijkenissen met PCB's. PBDE's bestaan uit een reeks verbindingen afgeleid van een difenylethermolecule, waarin één of meer waterstofatomen door een broomatoom zijn vervangen. Afhankelijk van de positie van de broomatomen en hun aantal (1 tot 10) bestaan theoretisch 209 mogelijke PBDE's (zgn. congenere) die in de IUPAC-nomenclatuur elk een nummer (1-209) krijgen. Binnen dezelfde bromeringsgraad (aantal Br atomen) verschilt het aantal mogelijke isomeren sterk. PBDE's met de dezelfde bromeringsgraad noemt men homologen.

HBCD lijkt een eenvoudige molecule (figuur 3), maar is dit niet. Afhankelijk van de driedimensionale structuur kan HBCD voorkomen onder 16 verschillende vormen, nl. 6 enantiomerenparen en 4 mesovormen (Covaci et al., 2006a). Hiervan zijn  $\alpha$ -,  $\beta$ -, en  $\gamma$ -HBCD de belangrijkste vormen omdat ze de hoofdbestanddelen zijn van het technisch HBCD

mengsel dat wordt gebruikt in de vlamvertragerindustrie. Daarnaast bestaat elk enantiomerenpaar uit 2 optisch verschillende diastereoisomeren. Wat de relevantie en impact van deze verschillende vormen van HBCD is is momenteel nog niet duidelijk, maar aangenomen wordt dat de verschillende vormen een andere biobeschikbaarheid en mogelijk ook toxiciteit bezitten.

Bij opname door mens en dier worden gebromeerde vlamvertragers opgeslagen in het vetweefsel en kunnen ze interfereren met de normale fysicochemische processen. Alhoewel toxiciteitsstudies moeilijk zijn uit te voeren en daarom ook zeldzaam zijn kan uit de beperkte gegevens die beschikbaar zijn besloten worden dat gebromeerde vlamvertragers potentieel hormoonverstorend werken (schildklier, geslachtshormonen), ze invloed uitoefenen op de leverfunctie en kunnen leiden tot neurologische afwijkingen (Darnerud, 2003). Van 2002 tot 2006 werd in een groots opgezet Europees project, FIRE genaamd, onderzoek verricht naar de toxiciteit van BFR's. Op dit moment is er echter nog geen officieel rapport verschenen met de finale bevindingen van dit onderzoek. Verwacht wordt dat dit project heel wat nieuwe significante informatie en inzichten zal opleveren over de toxiciteit van BFR's.

Het verwarmen en/of ongecontroleerd verbranden van gehalogeneerde producten, die PBB's, PBDE's of andere gebromeerde vlamvertragers bevatten, zou aanleiding kunnen geven tot de vorming van polygebromeerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen. Deze stoffen hebben gelijkaardige toxicologische effecten als gechloreerde dioxines (mogelijks kankerverwekkend, effecten op groei, reproductie en ontwikkeling van het afweersysteem) (WHO, 1998).

## 1.2 | Toxiciteit

De meeste BFR's die in het milieu terechtkomen breken moeilijk af en kunnen lange tijd in het milieu persisteren. Zij worden opgenomen door levende organismen en kunnen accumuleren in vetweefsel. Door deze opstapeling zijn de BFR-gehalten hoger in dieren bovenaan in de voedselketen. De aanwezigheid van BFR's in het lichaam kan de gezondheid aantasten (Darnerud 2003). Een duidelijk verband tussen BFR-concentraties en het optreden van gezondheidseffecten is moeilijk vast te stellen omdat niet alle BFR's even toxisch zijn en omdat gevolgen dikwijls optreden als gevolg van interactie van BFR's met andere chemische componenten (o.a. PCB's, dioxines, methykwik, pesticiden, ijzer en cadmium). Deze interacties kunnen zowel een versterkende als een afremmende invloed hebben op de optredende gezondheidseffecten. Voorbeelden van gezondheidseffecten voor de mens die verband houden met BFR's, zijn: lever- en nieraandoeningen, endocriene verstoring, verzwakking van het immuunsysteem, neurologische afwijkingen, kanker en invloed op de voortplanting en ontwikkeling (Darnerud, 2003). Hiervoor dient opgemerkt dat de toxiciteit verschillend is voor de verschillende groepen van BFR's. Daarnaast is ook de bromeringsgraad van bv. de PBDE's van belang voor wat betreft de toxiciteit.

## 1.3 | Algemeen kader: biomagnificatie

Persistente organische pollutanten, zoals BFR's kunnen in het milieu terechtkomen langs verschillende wegen, zoals bv. tijdens productie, tijdens gebruik of na lozing of storting. Omdat dergelijke chemicaliën (meestal) weinig vluchtig zijn, slaan ze neer in de omgeving (op planten, op zwevend stof, in rivierbodems, etc.). Uit deze media komen ze geleidelijk vrij, waarna ze worden opgenomen door mens en dier. Door het erg lipofiele (=vetminnende) karakter van deze chemicaliën, worden ze in organismen opgeslagen in het vetweefsel/vetcompartiment. Verder zijn deze chemicaliën ook persistent, omdat er nagenoeg geen natuurlijke biologische mechanismen bestaan om ze af te breken. Hierdoor zal de hoeveelheid van het persistent product gedurende het ganse leven van het organisme toenemen (= bioaccumulatie). Daarenboven, gezien het lipofiele en persistente karakter, worden deze producten in de natuurlijke voedselketens doorgegeven van prooi naar predator (= biomagnificatie). Dit heeft tot gevolg dat er aanrijking plaatsvindt van de onderste vertegenwoordigers van een voedselketen (zoals bv. plankton, ongewervelden, insecten) naar de top-predatoren (zoals bv. roofvogels).



## Indicatoren

### 1 | Gebruik van gebromeerde vlamvertragers

#### 1.1 | Gebruik van BFR's D

##### 1.1.1 | Totaal

BFR's kunnen worden onderverdeeld in verschillende subgroepen op basis van hun chemische basisstructuur maar ook op basis van het aantal broomatomen dat in de molecule aanwezig is. De groep van de PBDE's kan hierdoor in drie grote groepen van "*technische mengsels*" worden onderverdeeld, nl. *PentaBDE*, *OctaBDE* en *DecaBDE* technische mengsels. Het hoofdbestanddeel van deze mengsels bestaat uit PBDE's die respectievelijk 5, 8 of 10 broomatomen dragen. Al deze verschillende mengsels worden / werden voor verschillende toepassingen gebruikt. PentaBDE technische mengsels werd voornamelijk aangewend in polyurethaanschuimen (vooral voor gebruik in bv. wagens en meubels). In zeer beperkte mate zou het ook gebruikt geweest kunnen zijn in epoxyharsen, fenolharsen en onverzadigde polyesters. Het OctaBDE-mengsel werd voor 95 % toegepast in ABS (acetonitrile butadien styreen) maar kent ook nog andere toepassingen. ABS vindt vnl. toepassing in elektronica en de auto-industrie. Zowel het Penta- als Octa-mengsel mogen sinds 15 augustus 2004 niet langer worden gebruikt in Europa (EU Directive, 2003). Het DecaBDE-mengsel is echter in een recente risico-inschattinganalyse veilig verklaard en kan dus zonder beperkingen verder worden gebruikt. Deze studie heeft evenwel geen rekening gehouden met het feit dat de bestanddelen van het DecaBDE-mengsel in het milieu kunnen worden omgevormd tot lager gebromeerde difenylethers. Een re-evaluatie van de risico-inschattinganalyse is momenteel aan de gang en kan een ander licht op de zaak werpen.

Het DecaBDE-mengsel wordt naast toepassingen in textiel vooral gebruikt in plastics (voornamelijk in HIPS (high-impact polystyreen; vnl. in elektronica en behuizing van tv's, computers, etc.), maar ook in PE (polyethyleen; vnl. in elektronica en verpakkingsmateriaal), PP (polypropyleen; elektronica, auto-industrie en constructiematerialen), PBT (polybutyleen tereftalaat; vnl. in elektronica), UPE (onverzadigde polyesters; vnl. in constructiematerialen en in de auto-industrie), EVA (Ethyleen vinyl acetaat; schuimrubber, zeer breed toepassingsgebied), EPDM (ethyleen propyleen dieen monomeer; elastomeren) en andere engineering plastics. HBCD wordt vooral gebruikt in polystyreen (vnl. in constructiematerialen zoals isolatiepanelen) en in textiel en meubels. De toepassing van TBBP-A ligt vooral in epoxyharsen (als reactieve vlamvertrager) voor de productie van platen voor gedrukte bedrading ("chips" voor elektronica) en daarnaast ook voor ABS en als tussenproduct in de bereiding van andere BFR's.

In tabel 1 zijn cijfers over de geschatte wereldwijde vraag naar BFR's vermeld. Cijfermateriaal over het exacte gebruik van brandvertragers zijn onbekend. De enige informatie die de broomindustrie ter beschikking stelt is de "totale geschatte vraag". De meest recente gegevens dateren van 2003.

*Tabel 1: De geschatte globale vraag naar BFR's in België, Europa en de rest van de wereld.*

| Geschatte globale vraag naar BFRs (ton) | Amerika (BSEF, 2003) | Europa (BSEF, 2003) | Azië (BSEF, 2003) | Rest van de wereld (BSEF, 2003) | Totale vraag | België (RDC, 2001) |
|-----------------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|--------------|--------------------|
|                                         |                      |                     |                   |                                 |              |                    |

|                                     |        |        |         |       |         |       |
|-------------------------------------|--------|--------|---------|-------|---------|-------|
| TBBPA                               | 18 000 | 11 600 | 89 400  | 600   | 119 600 | 2 000 |
| HBCD                                | 2 800  | 9 500  | 3 900   | 500   | 16 700  | 1 000 |
| DecaBDE                             | 24 500 | 7 600  | 23 000  | 1 050 | 56 150  | 900   |
| OctaBDE - verboden<br>nu in Europa  | 1 500  | 610    | 1 500   | 180   | 3 790   | 0     |
| PentaBDE - verboden<br>nu in Europa | 7 100  | 150    | 150     | 100   | 7500    | < 10  |
| TOTAAL                              | 53 900 | 29 460 | 117 950 | 2 430 | 203 740 | 3 910 |

Tabel 2 geeft een overzicht van de meest gebruikte vlamvertragers in Vlaanderen

*Tabel 2: Overzicht van de meest gebruikte gebromeerde vlamvertragers in Vlaanderen (van hoog tot laag gebruik).*

| Gebromeerde vlamvertrager                                 | CAS nummer             |
|-----------------------------------------------------------|------------------------|
| Gebromeerde polystyreen                                   | 88497-56-7             |
| Decabroomdifenyl ether (DeBDE)                            | 1163-19-5              |
| Hexabroomcyclododecaan (HBCD)                             | 25637-99-4             |
| Ammonium bromide                                          | 12124-97-9             |
| Ethaan-1,2-bis(pentabroomfenyl)                           | 84852-53-9             |
| Tetradecabroomdifenoxy benzeen                            | 58965-66-5             |
| (Poly)pentabroombenzyl acrylaat                           | 59447-57-3; 59447-55-1 |
| TBBP-A bis(2,3-dibroompropyl ether)                       | 21850-44-2             |
| Tetrabroombisfenol-A (TBBP-A)                             | 79-94-7                |
| Tris(2,3-dibroompropyl) isocyanuraat                      | 52434-90-9             |
| N,N'-Ethylene bis(tetrabroomftalimide)                    | 32588-76-4             |
| TBBPA carbonaat oligomer; 2,4,6-tribroom-fenol end-capped | 71342-77-3             |
| Polydibroomstyreen                                        | 148993-99-1            |
| TBBP-A diglycidyl ether                                   | 3072-84-2              |
| TBBP-A carbonaat oligomer, fenoxo end-capped              | 94334-64-2             |
| Tris(tribroomneopentyl) fosfaat                           | 19186-97-1             |

### 1.1.2 | Verspreidingsbronnen en temporele trends

Net zoals voor de meeste van de door de mens geïntroduceerde chemicaliën, zijn de BFR's voornamelijk in het milieu terug te vinden in de buurt van menselijke activiteiten. Soms is het zelfs mogelijk de exacte bron van de vervuiling te localiseren. In Zweden waren de textiel- en plasticindustrie de voornaamste bronnen van gebromeerde vlamvertragers in het milieu totdat het gebruik van Penta- en Octa-mengsel werd verboden. Ook de aanwezigheid van kleine hoeveelheden van deze stoffen in de werk- en huiselijke omgeving (in binnenhuisstof en lucht) werd aangetoond. De aanwezigheid van BFR's in biota van de Arctische zee en hun aanwezigheid in lucht in afgelegen gebieden tonen aan dat lange afstandstransport via de lucht mogelijk is. Recent werden ook in alpiene gebieden in Oostenrijk een aantal BFR's teruggevonden, zowel in sneeuw als in vissen van alpiene meren (Krautter en Seidl, 2002; Leonards *et al.*, 2002). De aanwezigheid ervan in slib van waterzuiveringsinstallaties geeft aan dat deze stoffen ook aangetroffen kunnen worden in huishoudelijke of andere diffuse bronnen. Gebromeerde PBDE's en HBCD zijn biobeschikbaar vanuit sediment, zoals aangetoond door hun aanwezigheid in vis. De aanwezigheid van BFR's in vis werd in verband gebracht met bedrijven die gebromeerde vlamvertragers gebruiken of produceren. Er

werd aangetoond dat de rivier Tees in het Verenigd Koninkrijk zwaar verontreinigd was door PBDE's, stroomafwaarts van een PBDE producerend bedrijf (Allchin *et al.*, 1999). In Nederland/België werd een gelijkaardige waarneming gedaan op de Schelde (Voorspoels *et al.*, 2003). Hier zijn waarschijnlijk geen BFR-producerende fabrieken bij betrokken, maar wel grootverbruikers, zoals de textielindustrie stroomopwaarts.

De mens wordt niet alleen via het voedsel aan deze stoffen blootgesteld, maar ook via andere wegen, zoals inhalatie of zelfs dermale resorptie. Hierbij zijn de hogergebromeerde PBDE's voornamelijk gebonden aan zwevend stof, dat wordt ingeademd. Over de lichamelijke resorptie na inhalatie is nog niet veel bekend. Maar aangenomen wordt dat langs deze weg deze chemicaliën uiteindelijk in de bloedbaan terecht kunnen komen. Elektronische apparatuur en textiel, die aanzienlijke hoeveelheden gebromeerde vlamvertragers bevatten, zijn alomtegenwoordig in huis- en werkomgeving. De toegevoegde vlamvertragers komen hieruit vrij in de omgeving zodat de mens voortdurend wordt blootgesteld aan deze producten. Verschillende studies rond huisstof tonen aan dat ook in deze matrix grote hoeveelheden vlamvertragers kunnen accumuleren (Knoth *et al.*, 2003, Jones-Otazo *et al.*, 2005, Stapleton *et al.*, 2005, Wilford *et al.*, 2005, Gevaio *et al.*, 2006, Tan *et al.*, 2007, Wu *et al.*, 2007).

Een Zweeds onderzoek heeft PBDE's aangetoond in het bloed van kantoorbedienden die computers gebruiken. Deze vaststelling werd eveneens gedaan bij schoonmaakpersoneel in hospitalen en bij arbeiders van een ontmantelingbedrijf voor elektronica. De hoogste waarden werden in deze laatste groep aangetroffen, hetgeen de rol van elektronische toestellen in de verontreiniging illustreert (Sjödin *et al.*, 1999). Ook TBBP-A werd gerapporteerd in het bloed van kantoorbedienden. Recent duiken ook rapporten op over zeer hoge PBDE concentraties in de omgeving van Aziatische plasticrecyclagenijverheid en in de mensen die daar werken (Wang *et al.*, 2006, Leung *et al.*, 2006, Leung *et al.*, 2007). Het grote probleem aldaar is het gebrek aan regelgeving met betrekking tot BFR's en de armzalige arbeidsomstandigheden in het algemeen. Bovendien voeren vele Westerse bedrijven hun elektronisch afval (e-waste) illegaal uit naar Azië om het daar goedkoop te laten ontmantelen.

### 1.1.3 | Europees beleid

Gebromeerde vlamvertragers zijn opgenomen in de lijst van potentieel hormoonverstorende stoffen van de Organisatie voor Economische Samenwerking en Ontwikkeling (OESO) (lijst B waarbij in-vitro effecten werden waargenomen). Binnen de OESO is sinds 1995 een vrijwillig initiatief operationeel met de industrie van de gebromeerde vlamvertragers. De Conventie voor de bescherming van het mariene milieu van de Noord-Oost Atlantische Oceaan (OSPAR) beschouwt gebromeerde vlamvertragers als prioritair te behandelen stoffen (OSPAR/MMC 1998, beschouwde stoffen zijn hier: polygebromeerde difenylethers, polygebromeerde bifenylen en hexabromocyclododecaan). Ook tetrabromobisfenol-A werd op OSPAR 2000 aan deze lijst toegevoegd. Op de vierde Noordzeeconferentie te Esbjerg in 1995 werd afgesproken dat de nodige aandacht moest geschonken worden aan de vervanging van deze stoffen. De gebromeerde difenylethers zijn als groep opgenomen in de lijst van prioritaire stoffen van de Kaderrichtlijn Water (KRLW). Vanwege het groot aantal verbindingen kunnen voor deze groep geen adequate indicatieve parameters vermeld worden. PentaBDE wordt wél uit deze groep gelicht als prioritair gevaarlijke stof.

Er bestaat een rapporteringsplicht voor PBDE's in het kader van het European Pollutant Emission Register (IPPC-EPER): Vanaf een lozing van 1 kg/jaar dienen de gebromeerde difenylethers gerapporteerd te worden in EPER.

De criteria voor het toekennen van Europese milieukeuren (ecolabelling) voor bijvoorbeeld textielproducten, computers en televisietoestellen bevatten restrictieve bepalingen inzake het gebruik van sommige gebromeerde vlamvertragers.

Op Europees niveau werd reeds heel wat aandacht geschonken aan de regulering van het gebruik van BFR's. Voor een aantal stoffen zijn risico-analyses beschikbaar (bv van PentaBDE, OctaBDE en DecaBDE) of in voorbereiding (HBCD en TBBP-A). Het gebruik van PBB's werd al eerder aan banden gelegd in de EU en vanaf 15 augustus 2004 werden ook

PentaBDE en OctaBDE verboden (richtlijn 2003/11/EC). Voor DecaBDE stelt de risico-analyse, die werd afgerond in mei 2004, dat het verdere gebruik van dit product geen risico's inhoudt. Volgend op de vele rapporten die wijzen op de aanwezigheid van deca-BDE in verschillende matrices, werd daarentegen wel overeengekomen dat een monitoring-programma voor deca-BDE zou moeten worden opgestart ook om eventuele debrominatie op te sporen en meer informatie te vergaren over de niveau's in het sediment.

Bovendien heeft de Europese Commissie een richtlijn uitgebracht (richtlijn 2002/95/EC), die de aanwezigheid van PBB's en PBDE's in nieuw elektrisch en elektronisch materiaal verbiedt vanaf 1 juli 2006. DecaBDE is echter een uitzondering op deze regel en mag nog steeds worden gebruikt. Op dit moment wordt de risico-analyse van DecaBDE echter opnieuw geëvalueerd omdat er twijfels bestaan of deze uitzondering op het gebruik voor DecaBDE nog wel is gerechtvaardigd.

## 2 | BFR-concentratie in waterbodems en in oppervlaktewater

### 2.1 | BFR-concentratie in waterbodems S

In het kader van een internationaal onderzoek in opdracht van 'Bromine Science and Environmental Forum (BSEF) dat gecoördineerd werd door het Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO), werden ook in Vlaanderen op een aantal meetpunten zowel in de waterbodem als in biota (paling) BFR-concentraties gemeten. Dit onderzoek is aanbesteed door de industrie als input voor het zogenaamde Product Stewardship Program dat erop gericht is de aanwezigheid van de stoffen in het milieu te verminderen. De stalen werden geanalyseerd voor HBCD, TBBP-A en PBDE's (de Boer *et al.*, 2002).

In 2001 werden sedimentstalen genomen op 16 meetplaatsen in het Scheldebekken en op 3 'referentiesites' (Warmbeek, Grote Beverdijk en IJzer) (figuur 7). De logaritmische schaal onderdrukt de piekwaarden visueel. De meetplaatsen zijn: de Warmbeek te Achel-Kluis, de Moervaart in Daknam, de Beneden Nete in Duffel, de Grote Beverdijk in Lo-Reninge, de IJzer in Nieuwpoort, de Durme te Lokeren, de Leie te Wervik, de Leie te Wevelgem, de Leie te Oeselgem, de Leie in St. Martens Leerne, de Schelde in Doel, de Schelde aan de Nederlandse Grens, de Schelde in Oudenaarde, de dokken in Antwerpen ter hoogte van de Kruisschansbrug, de Schelde in Moerzeke-Kastel, de Schelde ter hoogte van de Kennedytunnel, de Dender in Dendermonde-Appels, de Dender in Ninove en het Vrasenedok in Beveren-waas.

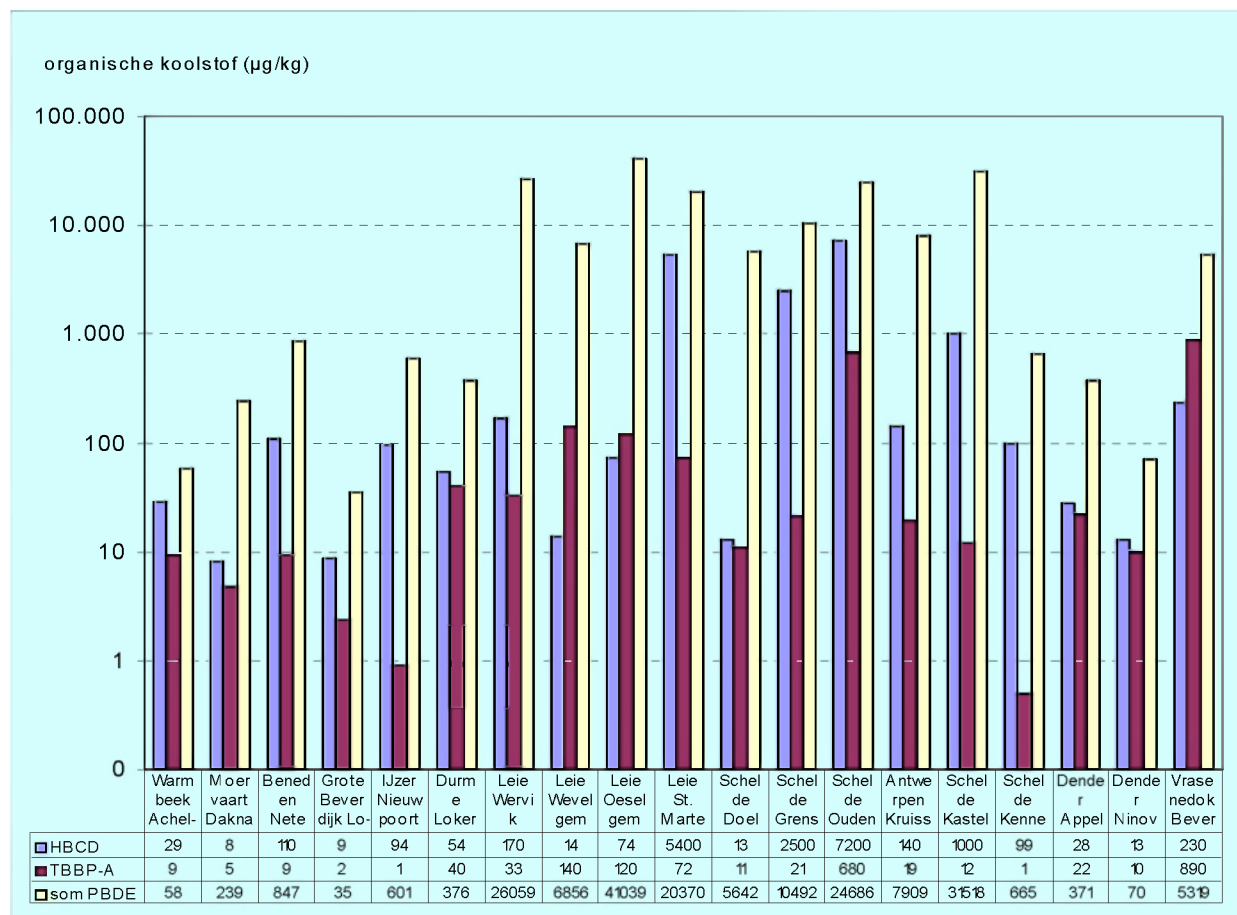
De HBCD-concentraties schommelen tussen < 8,1 en 7 200 µg/kg O.C. (organische koolstof). De hoogste waarden worden gevonden in de Schelde te Oudenaarde (7 200 µg/kg O.C.), de Leie te St.-Martens-Leerne (5 400 µg/kg O.C.) en de Schelde aan de Nederlandse grens (2 500 µg/kg O.C.). Ook in de IJzer werd HBCD in de waterbodem aangetroffen, alhoewel in veel lagere concentraties. In Nederland variëren de sedimentconcentraties (9 meetplaatsen) tussen 48 en 580 µg/kg O.C.

In sediment werden ook vrij hoge TBBP-A concentraties gemeten in de Schelde te Oudenaarde (670 µg/kg O.C.) en te Beveren, Vrasenedok (890 µg/kg O.C.). Op de meeste andere meetplaatsen zijn de concentraties beduidend lager (meestal < 30 µg/kg O.C.). In Nederland variëren de gehalten tussen 14 en 130 µg/kg O.C. De TBBP-A gehalten zijn in het algemeen wel veel lager dan die van HBCD.

De gedimethyleerde vorm (MeTBBP-A) is in sediment nergens detecteerbaar, met uitzondering van de Leie te Wevelgem (13 µg/kg O.C.). De hoogste waarde gemeten in sediment in Nederland is 11 µg/kg O.C.

De concentraties van de zestien gemeten PBDE-congeneren (BDE28, BDE47, BDE66, BDE71, BDE75, BDE77, BDE85, BDE99, BDE100, BDE119, BDE138, BDE153, BDE154, BDE183, BDE190 en BDE209) werden gesommeerd. De PBDE's-Concentraties, aangetroffen in sediment, zijn sterk verschillend afhankelijk van de meetplaats. In de Warmbeek, Moervaart, Durme, Nete en Dender zijn ze laag (< 500 µg/kg O.C.), terwijl de meetplaatsen op Leie en Schelde hoge waarden (tussen 5 000 en 41 000 µg/kg O.C.) vertonen.

Figuur 7: BFR-concentratie in sediment (Vlaanderen, 2001)



Bron: IBW en RIVO, 2002.

## 2.2 | PBDE's in sedimenten

Door de lage wateroplosbaarheid van BFR's zullen deze chemicaliën zich voornamelijk binden aan de sedimenten eens ze worden vrijgesteld in het aquatische milieu. De sedimenten fungeren hierna als een soort reservoir waaruit BFR's traag worden vrijgesteld en worden opgenomen door de organismen die erboven leven. Studies van sedimenten zijn erg informatief aangezien sedimenten veel minder mobiel zijn dan levende organismen en dus een zeer goed beeld kunnen geven van de plaatselijke vervuiling. Daarnaast kunnen sedimenten meer inzicht verschaffen in de pollutiegraad doorheen de tijd. Hiervoor worden gegevens over sedimentatiesnelheid gecombineerd met gegevens over pollutieconcentraties op bepaalde diepte in een (onverstoord) sedimentstaal.

Op de in punt 3.2 beschreven locaties waar de biologische monsters werden genomen, werden tegelijkertijd ook sedimentmonsters verzameld (zie figuur 8). Deze monsters werden onderzocht voor 8 PBDE congenen, nl. BDEs 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 en 209 (Voorspoels *et al.*, 2004a).

*Figuur 8: Bemonsteringsplaatsen van sediment in Noordzee en Schelde*



In tegenstelling tot de biologische monsters, waren de PBDE concentraties in de sedimentstalen eerder laag. In de Noordzee konden de meeste PBDEs niet worden gemeten (met uitzondering van BDE 209). In de monsters van de Schelde waren de concentraties aan PBDE's (BDE 28 tot 183) hoger (tot 1 ng/g drooggewicht-dw). BDE 209 was de meest voorkomende congeneer, met concentraties tot 1200 ng/g dw.

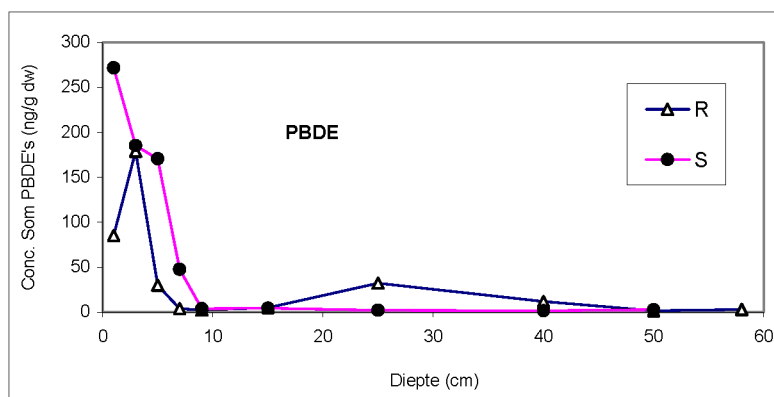
Naast de mariene en estuariene locaties die werden bemonsterd, werden er ook stalen verzameld in rivieren en waterlopen in het binnenland (figuur 9). In vergelijking met de voornoemde monsters, waren deze meer vervuild met vnl. laag-gebromeerde PBDE's. Toch werd ook BDE 209 gemeten in concentraties tot 320 ng/g dw. In het algemeen waren de concentraties die werden gemeten in de sedimenten van de binnenwateren heel variabel, wat duidt op de aanwezigheid van bepaalde puntbronnen, zoals bv. van de textielindustrie.

*Figuur 9: Bemonsteringsplaatsen van sediment in Vlaamse zoetwaterlopen*



Onderzoek toonde ook aan dat de manier van bemonstering meer dan anders cruciaal is om tot representatieve resultaten te komen (Voorspoels *et al.*, 2004b; Covaci *et al.*, 2005a). Aangezien PBDE's slechts het laatste decennium een enorme opgang hebben gekend, beperkt de depositie van PBDE's in sedimenten zich tot de top-laag (soms slechts de bovenste cm; figuur 10). Indien de bemonstering gebeurt dmv. een grijpstaal wordt deze top-laag verdund met de onderliggende sedimentlagen, wat kan leiden tot een onderschatting van de PBDE-concentraties in de sedimenten. Hierdoor is het aanbevolen bemonstering uit te voeren dmv. een box-corer. Deze monstertrekker is in staat een sedimentstaal te bemonsteren met behoud van het diepteprofiel.

**Figuur 10: Pollutieprofiel van som PBDE's (incl. BDE 209) in 2 sediment cores (R en S) met de diepte**



Bron: Covaci et al., 2005a

### 2.3 | BFR-concentraties in oppervlaktewater, in zwevend stof en in regenwater S

Het opsporen van BFR's in water vormde, omwille van de lage oplosbaarheid van deze stoffen en de analytische detectielimieten, lange tijd geen echt aandachtspunt.. Eerder leek het zinvol om vlamvertragers te meten in zwevend stof. In Vlaanderen zijn hiervan nog geen analysesresultaten beschikbaar.

In Nederland heeft onderzoek aangetoond dat BFR's in regenwater kunnen aangetroffen worden, zij het in zeer lage concentraties: op 28% van de 50 meetplaatsen werden gehalten gemeten onder 10 ng/l. Eén staalname was in Vlaanderen gesitueerd (Antwerpen). In deze metingen werden HBCD, TBBP-A en PBDE niet aangetroffen. De concentratie van bisphenol-A lag er echter hoog (80 ng/l)(Peters, 2003). Hierbij dient opgemerkt te worden dat van het volume bisphenol-A, slechts een klein percentage gebruikt wordt voor de productie van TBBP-A.

### 2.4 | BFR-concentraties in lozingen

De werkgroep Water bundelt binnen Milieu-inspectie (MI) de handhavingsexpertise in verband met afvalwater. In 2005 ging de aandacht voornamelijk naar de lozingen van grote voedingsbedrijven, de controle van rioolwaterzuiveringsinstallaties en de lozing van gevaarlijke stoffen. In de lijst van bijlage 2C van Vlarem I worden gebromeerde vlamvertragers gecatalogeerd als persistente, bioaccumuleerbare, organische halogeenverbindingen (zwarte lijst stoffen). Daarom liet MI verschillende afvalwaters van textielbedrijven, producenten van plastic en afvalwaterverwerkers bemonsteren en analyseren op PBDE's en HBCD. De bepalingen van deze stoffen in afvalwater werden door VITO uitgevoerd. De monsternames werden uitgevoerd tijdens twee campagnes in 2005 en telkens werd vastgesteld dat diverse bedrijven één of meer van de betrokken stoffen loosden in concentraties hoger dan 10 µg/L niet-gefilterde afvalwater (6 van de 29 bemonsterde bedrijven tijdens de eerste campagne en 8 op 30 tijdens de tweede campagne; Milieuinspectie 2005; Schryvers *et al.*, 2006). In effluent waterstalen van textielbedrijven werden concentraties tot 363 µg/L voor BDE-209 en 480 µg/L voor HBCD gemeten. Naast BDE 209 werden geen andere PBDE's gedetecteerd. Deze resultaten kunnen als concentraties in water met zwevend stof beschouwd worden. Detectielimieten waren < 0.3 µg/L voor BDE 209, < 0.02 µg/L voor andere PBDE congenen en < 1 µg/L voor HBCD (500 ml staalname).



Tabel 3: Aantal stalen geanalyseerd voor BDE 209 en HBCD.

|                      | BDE 209           | HBCD              |
|----------------------|-------------------|-------------------|
| Concentratie in µg/L | Aantal resultaten | Aantal resultaten |
| < 1                  | 39                | 51                |
| 1 - 10               | 6                 | 3                 |
| 10 - 100             | 10                | 2                 |
| > 100                | 4                 | 3                 |

De aanwezigheid van andere gebromeerde vlamvertragers, bv. 2,3,4,5,6-pentabroomtolueen, 1,2-bis(2,4,6-tribroomfenoxy)ethaan of decabroomdifenylethaan, werd ook getoetst in de tweede campagne, maar er werden geen significante resultaten gevonden.

MI maande die bedrijven aan om nog meer gegevens te verzamelen en om de lozing van die stoffen te beëindigen. In de milieuvergunning van één textielbedrijf werd de lozing van die stoffen al verboden. Een ander bedrijf meldde reeds dat er zal overgeschakeld worden op broomvrije brandvertragers. Naast de diverse monsternames en analyses liet MI ook een onderzoek uitvoeren naar het gebruik van de verschillende soorten vlamvertragers in Vlaanderen. Naast een literatuur- en marktonderzoek werden er daarvoor ook ongeveer 500 bedrijven bevestigd naar het gebruik van brandvertragers. De resultaten van dit onderzoek zullen gebruikt worden voor het selecteren van te controleren bedrijven en het daarbij gericht zoeken naar welbepaalde verbindingen in hun afvalwater.

In het voorjaar van 2006 werd een nieuwe monitoringcampagne uitgevoerd waarbij 39 afvalwater werden geanalyseerd. In 26 stalen werd BDE 209 teruggevonden met een maximumconcentratie van 100 µg/l. Decabroomdifenylethaan werd in 11 stalen teruggevonden. Tevens werd in 20 stalen TBBPA geanalyseerd. Deze component bleef evenwel in alle stalen beneden de detectielimiet van 1 µg/l.

In het najaar van 2006 werden 36 stalen geselecteerd waarbij in 25 stalen BDE 209 werd teruggevonden. In één staal zelfs met een concentratie van 4700 µg/l. In twee andere stalen werd respectievelijk tot 100 en 190 µg/l BDE 209 gedetecteerd.

Ook in 2007 zijn meetcampagnes in uitvoering.

### 3 | BFR-concentraties in aquatische biota

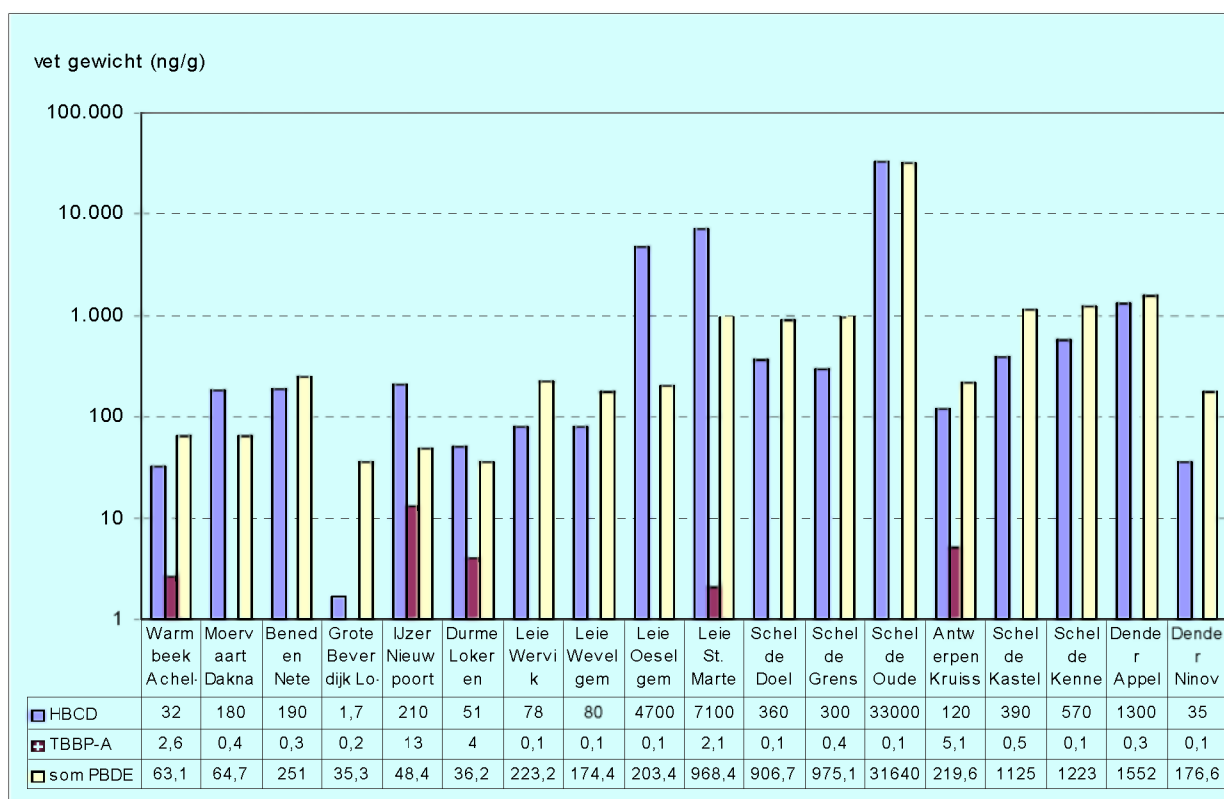
#### 3.1 | BFR-concentraties in paling uit Vlaamse oppervlaktewaters

In het kader van een internationaal onderzoek in opdracht van 'Bromine Science and Environmental Forum (BSEF) dat gecoördineerd werd door het Nederlands Instituut voor Visserijonderzoek (RIVO), werden ook in Vlaanderen op een aantal meetpunten zowel in de waterbodem als in biota (paling) BFR-concentraties gemeten. Dit onderzoek is aanbesteed door de industrie als input voor het zogenaamde Product Stewardship Program dat erop gericht is de aanwezigheid van de stoffen in het milieu te verminderen. De stalen werden geanalyseerd voor HBCD, TBBP-A en PBDE's (de Boer *et al.*, 2002).

In 2000 werd paling bemonsterd op 18 meetplaatsen (15 in het Scheldebekken en 3 referentiesites) en geanalyseerd op HBCD, TBBP-A en PBDE's (figuur 11). De logaritmische schaal onderdrukt de piekwaarden visueel. De meetplaatsen zijn de Warmbeek te Achel-Kluis, de Moervaart in Daknam, de Beneden Nete in Duffel, de Grote Beverdijk in Lo-Reninge, de IJzer in Nieuwpoort, de Durme te Lokeren, de Leie te Wervik, de Leie te Wevelgem, de Leie te Oeselgem, de Leie in St. Martens Leerne, de Schelde in Doel, de Schelde aan de Nederlandse Grens, de Schelde in Oudenaarde, de dokken in Antwerpen ter hoogte van de Kruisschansbrug, de Schelde in Moerzeke-Kastel, de Schelde ter hoogte van de Kennedytunnel, de Dender in Dendermonde-Appels en de Dender in Ninove.



Figuur 11: BFR-concentratie in paling uit oppervlaktewater (Vlaanderen, 2000)



Bron: IBW en RIVO, 2002

De concentraties van HBCD in paling van Vlaamse oppervlaktewateren lopen heel erg uiteen, afhankelijk van de meetplaats. Tussen de 18 meetplaatsen schommelen ze van < 1,7 en 33 000 µg/kg vetgewicht. De hoogste HBCD concentraties werden aangetroffen in de Schelde te Oudenaarde (33 000 µg/kg vetgewicht), de Leie te St.-Martens-Leerne (7 100 µg/kg), de Leie te Oeselgem (4 700 µg/kg) en de Dender te Appels (1 300 µg/kg). In de omgeving van Antwerpen zijn de concentraties lager. Ook in meer stroomopwaartse meetplaatsen (bv Leie te Wevelgem en Wervik) worden lagere HBCD-concentraties in paling genoteerd dan te St.-Martens-Leerne en Oeselgem. De gegevens wijzen op het bestaan van vervuiliingsbronnen van HBCD in de omgeving van Oudenaarde, St.-Martens-Leerne en Oeselgem.

Ook op de 'referentiesites' IJzer Nieuwpoort (210 µg/kg vetgewicht) en Warmbeek Achelse Kluis (32 µg/kg) werd HBCD in paling aangetroffen. In de referentiesite Grote Beverdijk Lo-Reninge was dit niet het geval. Ter vergelijking: in Nederland werd paling van 11 meetplaatsen op riviersystemen geanalyseerd. De meetwaarden varieerden van 12 tot 850 µg/kg vetgewicht.

De gemeten concentraties van TBBP-A in Vlaamse paling zijn meestal laag met de hoogste waarden in de IJzer (13 µg/kg vetgewicht). Ook in Nederland zijn de concentraties laag, het maximum bedraagt hier 1,3 µg/kg vetgewicht. Ook de gehalten van de gedimethyleerde vorm van tetrabromobisfenol-A (MeTBBP-A) zijn eerder laag in paling in Vlaanderen. De hoogste waarde werd gemeten op de Leie te Wervik (12 µg/kg vetgewicht). De hoogste waarde die in Nederland geregistreerd werd is 6,8 µg/kg vetgewicht.

De gehalten aan PBDE's in Vlaamse paling zijn ook sterk verschillend volgens de meetplaats. Lage concentraties worden gemeten in het IJzerbekken, de Warmbeek, in de Durme en de Moervaart. Matige concentraties komen voor in de oude Leiearmen, de Dender, de Nete en de Leie stroomopwaarts van Kortrijk. Hoge concentraties worden aangetroffen op de Leie en de Schelde. Op één meetplaats, nl. de Schelde te Oudenaarde, werden buitengewoon hoge concentraties aangetroffen. De som BDE's bedroeg 31 640 µg/kg vetgewicht.

De PBDE-gehaltenes in vis zijn beter gedocumenteerd dan deze van HBCD en TBBP-A. In vergelijking met de gegevens voor PBDE's in vis uit andere landen (zowel zeevis als zoetwatervis) (de Wit, 2000), zijn de concentraties aangetroffen in Leie en Schelde hoog tot zeer hoog, en vergelijkbaar met waarden aangetroffen in verontreinigde sites in het buitenland. Uitzonderlijk hoge concentraties zoals gemeten in paling uit de Schelde te Oudenaarde werden slechts éénmaal gerapporteerd in één karper uit Hyco River (Virginia) (PBDE's 47 900 µg/kg vetbasis, Hale *et al.*, 2001). Gezien de grote verschillen in vetgehalte tussen karper en paling zal op versbasis de paling van Oudenaarde veel sterker gecontamineerd zijn.

De patronen van BFR's gemeten in paling en sediment vertonen goede overeenstemming. Voor HBCD kunnen minstens twee duidelijke herkomstbronnen aangeduid worden (Schelde te Oudenaarde en Leie te St.-Martens-Leerne). Bovendien worden er hoge waarden gemeten in sediment van de Schelde stroomafwaarts van Antwerpen ter hoogte van de grens. Ook in de IJzer wordt HBCD aangetroffen, zowel in paling als in het sediment. Wat betreft PBDE's is er een goede overeenstemming tussen waarden aangetroffen in sediment enerzijds en in paling anderszijds. Afwijkend hier zijn de sedimentconcentraties in de Schelde aan de Kennedytunnel die vrij laag zijn in vergelijking tot de concentratie aangetroffen in paling. In de meetplaats Antwerpen Kruisschansbrug (dokken) is de situatie omgekeerd: het sediment is er zwaar verontreinigd met BDE's, terwijl de paling matig verontreinigd is.

De hoge waarden van bepaalde gebromeerde vlamvertragers aangetroffen in sediment en paling op een aantal meetplaatsen in het Scheldebekken zijn mogelijk in verband te brengen met de aanwezigheid van een vrij intensieve textielnijverheid die geografisch zeer geconcentreerd is. 95% van de activiteiten is gevestigd in West- of Oost-Vlaanderen, de belangrijkste concentraties zijn de regio's rond Kortrijk en Gent (Steyaert en Gauderis, 1994).

Het is bekend dat voor sommige waters in Vlaanderen hoge PCB-waarden in paling aangetroffen worden. Maximale PCB-waarden (som zeven merker-PCB's) overschrijden op sommige plaatsen 62 600 µg/kg vetgewicht (Palingpolluentmeetnet IBW, Goemans *et al.*, 2003, zie ook 2.23 Verspreiding van PCB's). De intensiteit van de verontreiniging in paling door BFR's is van dezelfde grootteorde als bij de PCB's. De maximale waarde bedraagt 33 000 µg/kg vetgewicht.

### 3.2 | BFR-concentraties in ongewervelden en vis uit de Noordzee en de Schelde

In 2001-2003 werd een grote studie op biologische stalen van Noordzee en Schelde uitgevoerd. Deze stalen werden geanalyseerd voor PBDE's PBB's, PCB's en OCP's (Voorspoels *et al.*, 2003, 2004a). De resultaten worden hierna voorgesteld.

In 2001 werden in de Belgische Noordzee en in de Westerschelde op 16 meetplaatsen stalen genomen van ongewervelden (krabben en garnalen), platvissen (tong, schar, pladijs) en kabeljauwachtigen (steenbolk en wijting) (figuur 12) (Voorspoels *et al.*, 2003). Deze stalen werden geanalyseerd voor 8 polygebromeerde dipfenylethers (PBDE's), nl. BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 en 209. BDE 183 werd nooit teruggevonden. BDE 209 werd slechts in enkele stalen gemeten. De concentraties weergegeven bestaan dan ook enkel uit de som van de 6 resterende congenere.

De teruggevonden concentraties lagen sterk uiteen en waren bovendien erg plaatsafhankelijk. De vissen en ongewervelden die in de Noordzee gevangen werden waren relatief laag gecontamineerd met waarden tussen 3,3 en 74 ng/g vet voor de invertebraten en tussen 7,5 en 120 ng/g vet voor de visfilets. Deze waarden zijn vergelijkbaar met concentraties die gemeten werden in het noordelijke deel van de Noordzee (Boon *et al.*, 2002).

De concentraties in invertebraten en vissen waren echter verhoogd in de nabijheid van de haven van Zeebrugge. Of dit te wijten is aan de haven zelf of aan de invloed van de Scheldepluim, die tot daar reikt, is onduidelijk. Wel werd vastgesteld dat de concentraties aan PBDE's in de stalen genomen op de Westerschelde aanzienlijk hoger waren dan die van de

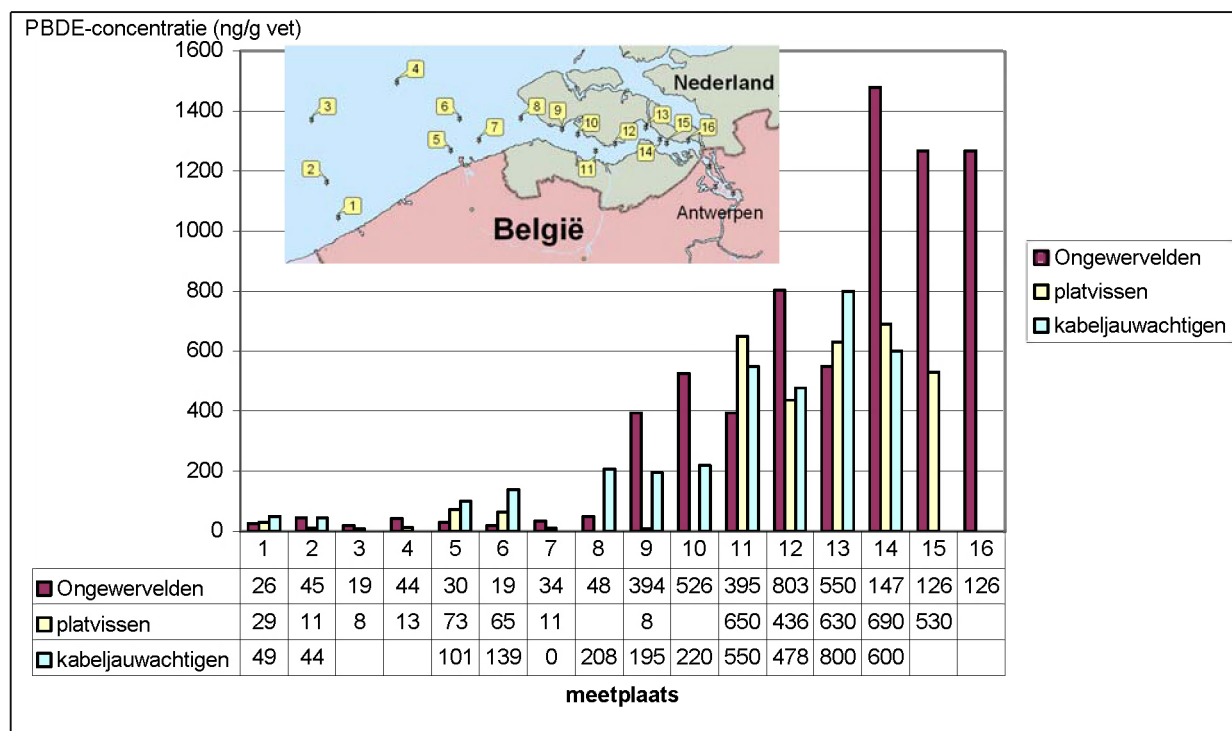
Noordzee. De concentraties op de meetplaatsen op de Schelde varieerden van 33 tot 1 600 ng/g vet in de ongewervelden en van 37 tot 690 ng/g vet in de visfilet.

Daarenboven is er niet alleen een plaatsafhankelijkheid voor de gemeten concentraties tussen Noordzee en Schelde, maar is er ook duidelijk een verband in de Schelde tussen de concentratie aan vlamvertragers en de afstand tot Antwerpen: hoe dichterbij Antwerpen, des te hoger de gemeten waarden ( $r^2$  tussen 0,52 en 0,77, afhankelijk van de soort). Deze trend is waarschijnlijk in verband te brengen met het gebruik van deze producten verder stroomopwaarts. In het Verenigd Koninkrijk werden in de Tees rivier zeer hoge concentraties aan PBDE's vastgesteld (Allchin *et al.*, 1999). Daar werden deze waarden echter gelinkt aan een productie-eenheid.

De PBDE-concentraties in de vissen in de Schelde zijn vergelijkbaar met waarden gevonden in sterk vervuilde streken. In de Grote Meren in Noord-Amerika en in de rivier Tees in Groot-Brittannië werden vergelijkbare PBDE-concentraties gemeten in vis. De concentraties in de Schelde zijn aldus te catalogeren als zeer hoog waarmee de Schelde zich plaatst tussen de toplocaties wat de vervuiling met PBDE's betreft.

*Figuur 12: PBDE-concentraties in Noordzee en Schelde in ongewervelden en lever van platvissen en kabeljauwachtigen (2001)*





Bron: Toxicologisch Centrum – Universiteit Antwerpen

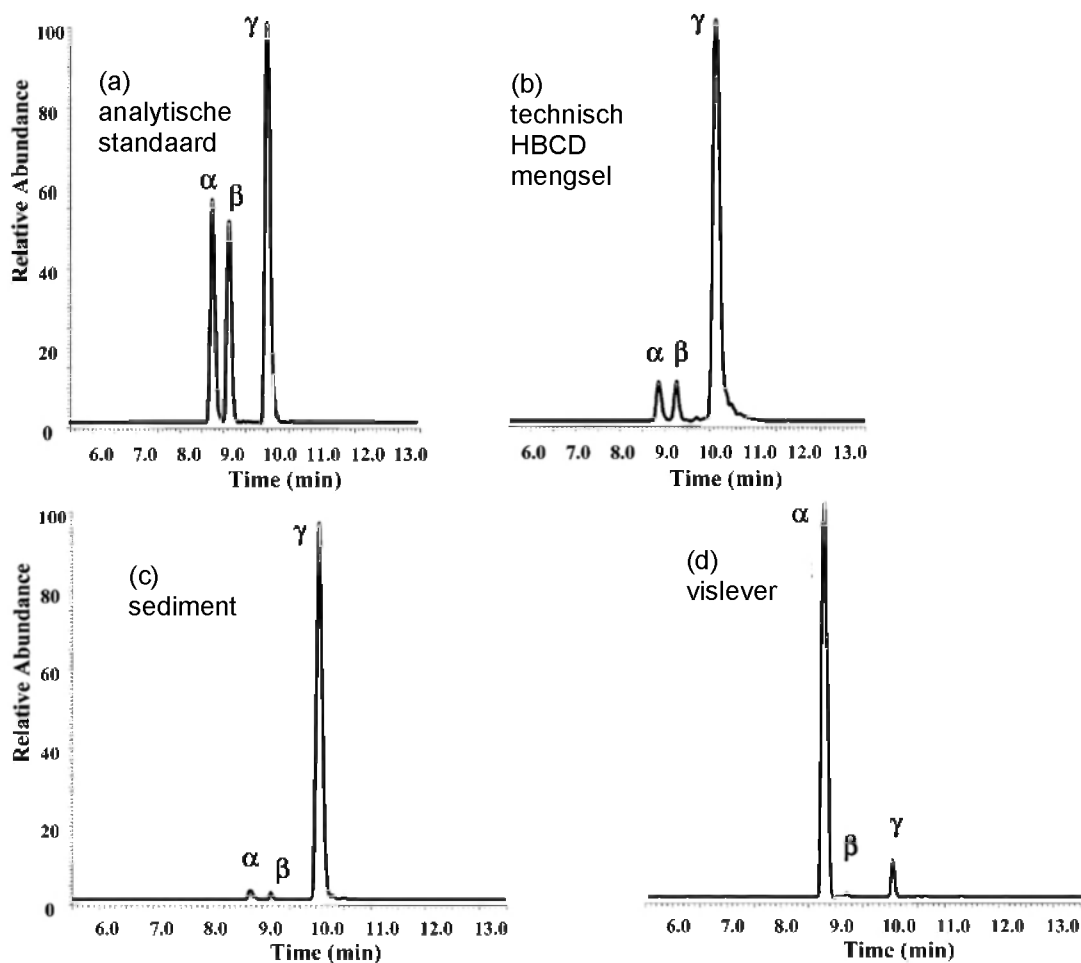
### 3.3 | HBCD in vis uit de Schelde

HBCD is een product dat zich moeilijker laat analyseren dan de andere vernoemde BFR's. Door de technologische evolutie en de toenemende technische kennis van de onderzoekslaboratoria wordt er de laatste jaren steeds meer over deze BFR gerapporteerd. Na voltooiing van de studie die werd voorgesteld in punt 3.2, werd in samenwerking met een laboratorium van het Noorse Instituut van Volksgezondheid ook HBCD gemeten in dezelfde monsters uit de Schelde (Janák *et al.*, 2005). Omdat aan de oevers van de Schelde ook HBCD wordt/wordd geproduceerd in Terneuzen, is dit een uitgelezen plaats om naar deze pollutiebron te zoeken.

HBCD werd gemeten in de meeste monsters die werden onderzocht. De som van de voornaamste HBCD isomeren (zie inleiding) varieerde in de monsters van 10 tot 1100 ng/g vet. Dit is hoger dan wat tot dat moment werd gemeten in rivieren waar geen aanwijsbare mogelijk pollutiebron aanwezig was maar lager dan wat gemeten werd in andere rivieren waarvan geweten is dat er in het stroomgebied HBCD geproduceerd of industrieel gebruikt wordt. In het Verenigd Koninkrijk werd aan de Tees HBCD gemeten tot 10 000 ng/g versgewicht, dat is 10 tot 100 keer meer dan in de Schelde (Morris *et al.*, 2004). Vergelijkbare waarnemingen werden gedaan in Zweden (Viskan) en Spanje (Cinca) (Covaci *et al.*, 2006a).

HBCD van technische kwaliteit bestaat uit een mengsel van verschillende isomeren (zie inleiding). Het is opmerkelijk dat de samenstelling van de teruggevonden HBCD enorm verschilt van de plaats of organisme waarin het wordt gemeten. In niet-biologische actieve monsters (zoals sedimenten) lijkt het profiel sprekend op dat van het technische mengsel. Eens er biologische activiteit aan te pas is gekomen (lees: als het wordt gemeten in biologische weefsels, zoals vis), dan is het profiel soms totaal gewijzigd (zie figuur 13). Wat de implicaties hiervan zijn op toxicologisch vlak is tot op heden onvoldoende geweten.

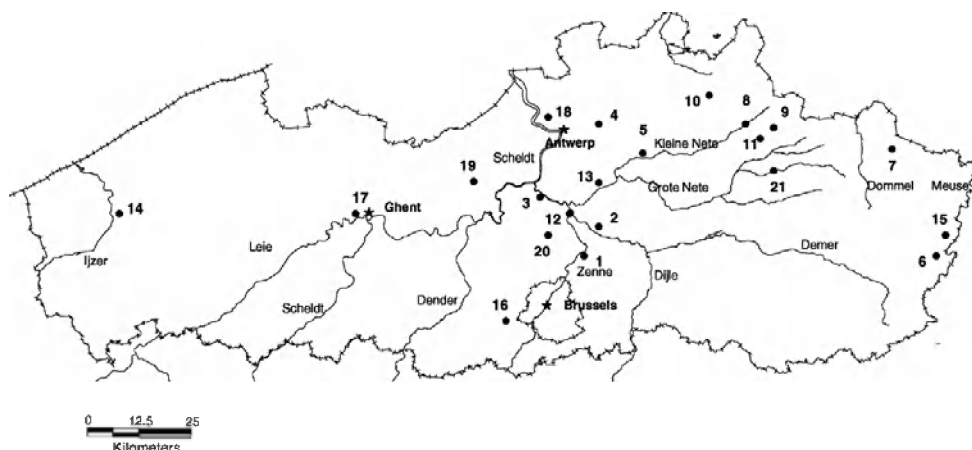
Figuur 13: HBCD samenstelling in een analytische standaard (a), een technisch mengsel (b), een sedimentstaal (c) en in een lever van vis (d).



### 3.4 | PBDE's in vis en mosselen

Op verschillende plaatsen in Vlaanderen (figuur 14) werden mosselen en zoetwatervissen (paling, karper en gibel) bemonsterd en onderzocht op de aanwezigheid van PBDE's (Covaci *et al.*, 2005b). Op de meeste locaties konden PBDE's worden gemeten in mosselen (0.15 tot 1.8 ng/g versgewicht). Ook in vis waren de PBDE's meetbaar aanwezig. De hoogste concentratie was hierbij 14 ng/g versgewicht in een paling afkomstig van de watersportbaan in Gent. Over het algemeen werden in paling de hoogste concentraties gevonden. Op basis van alle gegevens van alle locaties kon worden besloten dat er verschillende diffuse bronnen met een verschillend pollutiepatroon aan de oorsprong liggen van de vervuiling.

*Figuur 14: Bemonsteringsplaatsen van de mosselen en vis in Vlaanderen.*



Gezien de hoge meetwaarden aangetroffen in het aquatisch milieu in Vlaanderen is het wenselijk om op korte termijn een aantal acties rond BFR's te starten, waaronder de inventarisatie van het gebruik van deze stoffen en de monitoring in het milieu en specifiek in aquatische biota, maar ook in de mens. Beleidsondersteunend onderzoek en gecoördineerde monitoringprogramma's kunnen hiertoe een belangrijke bijdrage leveren.

## 4 | BFR-concentraties in terrestrische biota

### 4.1 | BFR's in kleine prooidieren (muizen - zangvogels)

Gegevens omtrent PBDE's in terrestrische dieren zijn erg schaars. De meeste beschikbare data zijn van top-predatoren, zoals bv. roofvogels. Over terrestrische zoogdieren en meer in het bijzonder kleinere prooidieren zijn er nagenoeg geen gegevens voorhanden. Er zijn enkele beperkte rapporten gepubliceerd over PBDE's in konijnen, rendieren, elanden (Jansson et al., 1993), egels (D'Havé et al., 2005; zie lager) en beren (Christensen et al., 2005). Dergelijke informatie zou echter kunnen bijdragen tot een beter begrip van de blootstelling van deze kleinere dieren aan PBDE's, biobeschikbaarheid en transport van PBDE's doorheen de voedselketen (zie hieronder). Onlangs raakten de eerste gegevens bekend over PBDE's in prooidieren in België.

In een recente studie werden muizen en zangvogels (mezen) onderzocht op PBDE's. De dieren werden verzameld in de groene gordel rond Antwerpen. Van deze dieren werden ofwel lever en spier onderzocht (muizen), ofwel eieren en lichaamsvet. De beschikbaarheid van dergelijke monsters is beperkt, vandaar de inhomogene staalname. In deze stalen werden verschillende PBDE-congeneren bepaald, waaronder BDE's 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 en 209.

PBDE-concentraties in muizen kunnen als laag beschouwd worden (Tabel 4). Dit kan worden verklaard door hun positie in de voedselketen. Muizen leven voornamelijk van zaden, granen en ander plantaardig materiaal. De som van de 7 lager gebromeerde congenen (BDE's 28 – 183) varieerde van 2,4 tot 35 ng/g vet in lever en van 2,2 tot 53 ng/g vet in spier (Tabel 2). De enige publicaties over PBDE's in kleine zoogdieren/prooidieren die beschikbaar zijn in de vakliteratuur spreken van PBDE's in konijnen (Zweden; Jansson et al., 1993) of in egels (België; D'Havé et al., 2005). In de studie van konijnen werden slechts 3 congenen gemeten (BDE's 47, 99 en 100) en de som van de drie was telkens kleiner dan 1,8 ng/g vet. In de egels daarentegen lagen de concentraties rond de rond 300 ng/g vet in lever.

PBDE-concentraties in de zangvogels waren hoger dan in de muizen, wat waarschijnlijk gerelateerd is aan het feit dat het aandeel aan insecten in het dieet van de vogels aanzienlijk groter is. De som van de PBDE's varieerde van 83 tot 536 ng/g vet in de eieren en van 50 tot 500 ng/g vet in lichaamsvet (Tabel 4).

Noch in de muizen, noch in de zangvogels werd BDE 209 aangetroffen boven de detectielimiet van de analysemethoden.

Tabel 4: PBDE's (mediaan, ng/g vet) en vetgehalte (SD) in de verschillende weefsels van muizen (n=70) en zangvogels (n=40).

|                 |        | BDE<br>28 | BDE<br>47 | BDE<br>100 | BDE<br>99 | BDE<br>154 | BDE<br>153 | BDE<br>183 | Som<br>PBDE's | Lipid %<br>(SD) |
|-----------------|--------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|---------------|-----------------|
| Muizen          | Lever  | 0,06      | 2,6       | 0,37       | 2,1       | 0,07       | 1,8        | 1,2        | 8,5           | 6,1<br>(0,48)   |
|                 | Spier  | 0,08      | 2,8       | 0,40       | 2,1       | 0,07       | 1,4        | 1,4        | 7,6           | 2,4<br>(0,28)   |
| Zang-<br>vogels | Eieren | 1,0       | 113       | 15         | 53        | 6,5        | 26         | 10         | 223           | 11<br>(1,7)     |
|                 | Vet    | 1,8       | 44        | 11         | 37        | 3,3        | 16         | 6,3        | 118           | 73<br>(7,7)     |

Deze gegevens tonen aan dat zelfs in zeer kleine, niet carnivore dieren, waarvan verondersteld wordt dat ze geen grote biomagnificatie of –accumulatie kennen, PBDE's accumuleren. In de zangvogels werden zelfs hogere concentraties gemeten dan werd verwacht op basis van hun positie in de voedselketen. Deze gegevens omtrent de PBDE-concentraties kunnen op dit moment echter nog niet veel inzicht verschaffen in mogelijk toxische effecten in de betrokken dieren, aangezien data omtrent de toxiciteit op dit moment ontoereikend zijn.

In een recente studie werden de concentraties van PBDE's in- en tussen nesten gemeten in eieren van koolmezen (*Parus major*) (Van den Steen *et al.*, 2006). De gemiddelde concentratie van tri- tot hepta-PBDE congenen bedroeg 204 ng/g vet (range 52 – 606 ng/gvet). BDE 47, 99 en 153 waren de dominante congenen. De variatie in de PBDE concentraties in eieren van hetzelfde legsel (within-clutch) was kleiner dan de variatie in eieren van verschillende legfels (between-clutch). Dit is hoogst waarschijnlijk gerelateerd aan de kleine habitat van koolmezen en aan de lage ruimtelijke heterogeniteit aan contaminanten. Wij hebben effect van de leggingsorde op de PBDE concentraties.

Tabel 5: Minimum, maximum, gemiddelde en standard deviatie van individuele PBDE congenen in gepoolde eieren van koolmezen (ng/g lw, n=38).

|                      | Minimum | Maximum | Gemiddelde | SD  | % van sum<br>PBDEs |
|----------------------|---------|---------|------------|-----|--------------------|
| BDE 47               | 28      | 196     | 71         | 41  | 35                 |
| BDE 85               | < 1     | 4.3     | 1.2        | 1   | 0.6                |
| BDE 99               | 16      | 206     | 61         | 47  | 30                 |
| BDE 100              | 2.2     | 29      | 10         | 6.3 | 4.9                |
| BDE 153              | 5.9     | 92      | 34         | 23  | 17                 |
| BDE 154              | < 1     | 18      | 5          | 4.5 | 2.5                |
| BDE 183              | 4.5     | 65      | 22         | 17  | 10                 |
| Som tri-hepta PBDE's | 52      | 606     | 204        | 128 | 100                |

## 4.2 | BFR's in roofvogels

Zoals eerder vermeld, werden de meeste studies naar de verspreiding van vlamvertragers meestal uitgevoerd met top-predatoren, omdat deze meer waarschijnlijk hoge PBDE-concentraties vertonen gezien de biomagnificatie waaraan ze onderhevig aan zijn. Omdat effecten steeds dosis-gerelateerd zijn, is het vaak ook meer dan waarschijnlijk dat dieren die meer blootstaan aan biomagnificatie, door hun hoge positie in de voedselketen nadelige gezondheidsgevolgen zullen ondervinden. Eind jaren '60 is reeds gebleken dat verhoogde blootstelling aan DDT en PCB's bij Europese roofvogels heeft geleid tot eischaafterdunning. Hierdoor daalde de voortplantingscapaciteit zodanig dat de populaties werden gedecimeerd.

Om al deze redenen zijn roofvogels een interessant onderzoeksonderwerp en zijn ze reeds veelvuldig gebruikt in verschillende studies.

Recent werden sperwers en buizerds, die verzameld werden in Vlaanderen (VOC Opglabbeek) onderzocht op PBDE's. Hierbij werden verschillende weefsels (lever, spier, vet, hersenen en serum) geanalyseerd voor 8 PBDE congenen, nl. BDE's 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 en 209 (Voorspoels et al., 2006a). Speciale aandacht ging hierbij uit naar BDE 209, het voornaamste bestanddeel van het technische deca-BDE technische mengsel, dat momenteel het enige gebruikte mengsel is in Europa.

Uit de analyses is gebleken dat de sperwers ongeveer 10 maal hogere PBDE-concentraties in hun lichaam laten optekenen dan buizerds. De PBDE-concentratie in spieren was respectievelijk rond 130 ng/g vet voor de buizerd en rond 1600 ng/g vet voor de sperwer (tabel 6).

Dit was verwacht gezien het voedingspatroon van beide dieren; de buizerd leeft voornamelijk van kleine terrestrische prooien, zoals bv. muizen, maar hij eet ook amfibieën, reptielen en ongewervelden zoals insecten, terwijl de sperwer voornamelijk kleine zangvogels eet, zoals bv. mezen.

Daarnaast werden zowel bij buizerd als sperwer een erg grote spreiding van de PBDE concentraties waargenomen (4 grootteordes). Dit was reeds eerder aangetoond en staat in verband met oa. de pollutiegraad van de habitat, leeftijd, geslacht en gezondheid van het dier. Vooral dit laatste is van belang, aangezien dergelijke pollutanten meestal worden gerapporteerd op basis van vetgewicht. Hierdoor zal de concentratie van PBDE's schijnbaar stijgen wanneer een dier zijn vetreserves opgebruikt. Dit geeft echter een vertekend beeld van de werkelijke belasting. Deze factor is evenwel zeer moeilijk te controleren. Het feit dat de PBDE-concentratiespreiding in de natuurlijke populaties zodanig groot is, pleit voor een voldoende grote staalname om een goede inschatting te kunnen maken van de algemene toestand van de populatiebelasting.

Verder is gebleken dat de PBDE belasting afhankelijk is van het onderzochte weefsel. Hierbij werden de hoogste concentraties gevonden in vet, spier en lever, terwijl de laagste worden gevonden in serum en hersenen (figuur 15). De weefselkeuze zal derhalve een invloed hebben op de gemeten concentraties.

Al deze gegevens wijzen erop dat eventuele biomonitoring of andere studies rekening moeten houden met zowel de diersoort als het weefsel dat wordt onderzocht, aangezien beiden een erg grote impact hebben op de gemeten PBDE-concentraties. Verder moet de staalname voldoende groot zijn om de grote populatiespreiding te compenseren en aldus geen onder- of overschatting te maken van de PBDE-concentraties in de weefsels.

Vergelijken met resultaten uit andere landen is moeilijk, omdat er nagenoeg geen gegevens beschikbaar zijn. Er zijn maar enkele studies uitgevoerd op weefsels, de meerderheid is gedaan op eieren en voornamelijk aquatische vogels. Uit de beperkte gegevens die beschikbaar zijn kan worden afgeleid dat de PBDE-concentraties in deze vogels vergelijkbaar is met die van oa. Zweden.

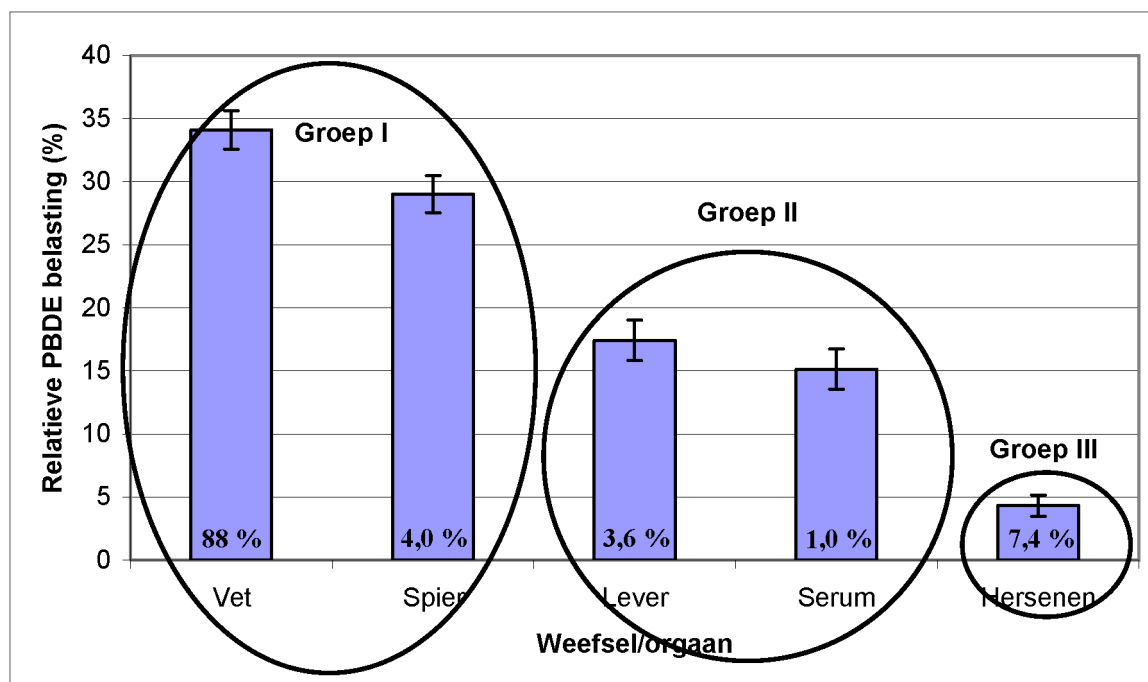


Tabel 6: Som van de PBDE's (BDE's 28-183) in roofvogels (ng/g vet)

| Soort    |                | Hersenen | Vet  | Lever | Spier | Serum |
|----------|----------------|----------|------|-------|-------|-------|
| Buizerd  | Mediaan        | 26       | 60   | 70    | 130   | 54    |
|          | Min            | 0,15     | 22   | 12    | 17    | 3,0   |
|          | Max            | 1600     | 370  | 4800  | 4400  | 780   |
|          | Vetgehalte (%) | 7,4      | 89   | 3,6   | 4,4   | 1,1   |
| Spierwer | Mediaan        | 360      | 1900 | 1300  | 1600  | 840   |
|          | Min            | 140      | 540  | 280   | 79    | 800   |
|          | Max            | 5800     | 3300 | 26000 | 18000 | 900   |
|          | Vetgehalte (%) | 7,7      | 91   | 3,6   | 2,7   | n.a.  |

BDE 209 werd reeds sporadisch teruggevonden in het terrestrische ecosysteem, maar verder onderzoek zal moeten uitwijzen hoe wijdverspreid deze congeneer is. In de recente Belgische studie werd in 14 % van de levers BDE 209 teruggevonden, in serum kan het evenwel gemeten worden in 76 % van de stalen. Dit geeft aan dat ook voor de detectie van BDE 209 de staalkeuze erg belangrijk is. Tevens wijst het erop dat deze congeneer, die nog veel wordt gebruikt, wordt opgenomen en circuleert doorheen het lichaam via de bloedbaan. De lage waarden zijn waarschijnlijk gerelateerd aan een lage opname en/of het korte biologische halfwaardetijd, die zich situeert in een grootteorde van enkele dagen. Het is heel belangrijk om voor ogen te houden dat afbraak van BDE 209 in dieren voor een groot deel resulteert in de vorming van lager gebromeerde congenen. Ook lage concentraties van BDE 209 zijn derhalve allerminst "onschadelijk" te noemen.

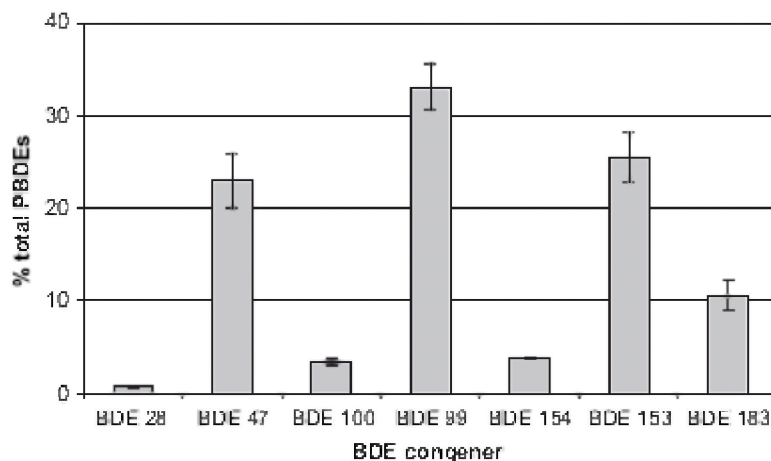
Fig. 15: Weefselverdeling van PBDE's in roofvogels. De 3 groepen zijn significant verschillend. Het gemiddelde vetgehalte van elk weefsel is weergegeven in de grafiek. De foutvlaggen stellen 1,96 keer de standaardfout op het gemiddelde voor.



In een andere studie werden PBDE's gemeten in 40 individuele eieren van steenuilen (*Athene noctua*), een top-predator in België (Jaspers *et al.*, 2005). Tri- tot hepta-BDE's konden in alle stalen gemeten worden, met concentraties tussen 29 en 572 ng/g vet (mediaan 108 ng/g vet). De concentraties van PBDE's waren 10 tot 50 keer lager dan de concentraties van PCB's. De meest belangrijke PBDE congenen in de eieren waren BDE's 47, 99 en 153 (zie figuur 16). Dit profiel lijkt specifiek te zijn voor het terrestrische milieu en

wijkt af van het profiel dat wordt waargenomen in mariene of aquatische vogels waar BDE 47 de dominante congeneer is. Dit suggereert dat terrestrische vogels meer zijn blootgesteld aan hoger gebromeerde BDE congenen dan mariene vogels. Nochtans, de volledige gebromeerde congeneer (BDE 209) kon slechts in één ei (17 ng/g vet) gedetecteerd worden. De belangrijkste polybromobifenyl congeneer (BB 153) werd in alle eieren gedetecteerd met concentraties tussen 0.6 en 5.6 ng/g vet (mediaan 1.3 ng/g vet). Bovendien kon HBCD slechts in twee eieren geïdentificeerd en kwantificeerd worden, met concentraties van 20 tot 50 ng/g vet. Er werden geen significante correlaties gevonden tussen de dikte van de eierschaal en concentraties van PBDE's.

*Figuur 16: Het PBDE pollutieprofiel in steenuilen, een terrestrische top-predator.*



In een andere studie werden lever en spierstalen van aquatische en terrestrische roofvogels van Vlaanderen geanalyseerd voor PBDE's (Jaspers *et al.*, 2006). De volgende soorten kwamen hierbij aan bod: reiger (*Ardea cinerea*), fuut (*Podiceps cristatus*), kerkuil (*Tyto alba*), ransuil (*Asio otus*), buizerd (*Buteo buteo*), torenvalk (*Falco tinnunculus*) en sperwer (*Accipiter nisus*). De hoogste concentraties van de som van tri- tot hepta-BDE's werden gevonden in sperwers (mediaan 3 100 ng/g vet, maximum 64 000 ng/g vet). In de meeste stalen werden PBDE's gemeten in lagere concentraties dan PCB's. BDE 47 was de meest abundante congeneer in de reiger en de fuut, terwijl BDE 47, 99 en 153 in vergelijkbare proporties voorkwamen in de terrestrische vogelsoorten. BDE 183 en 209 konden enkel in terrestrische vogels worden gemeten. Deze resultaten suggereren dat terrestrische vogels meer blootgesteld zijn aan hoger gebromeerde BDE congenen dan aquatische vogels.

**Tabel 7. Mediaan concentraties en [verspreiding] (ng/g vet) van PBDE's in lever en spier van aquatische en terrestrische roofvogels uit België.**

| Compound | He          | Gr        | Ba          | Le        | Bu          | Sp            | Ke        |
|----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|---------------|-----------|
| N        | 9           | 3         | 7           | 6         | 16          | 5             | 3         |
| Liver    |             |           |             |           |             |               |           |
| BDE 28   | ND          | ND        | 2           | ND        | ND          | 4             | ND        |
| BDE 47   | 370         | 74        | 290         | 57        | 26          | 740           | 5         |
| BDE 100  | 280         | 6         | 41          | 15        | 7           | 500           | 7         |
| BDE 99   | 59          | 5         | 570         | 70        | 25          | 1000          | 13        |
| BDE 154  | 92          | 2         | 14          | 10        | 14          | 120           | 5         |
| BDE 153  | 69          | 2         | 570         | 120       | 55          | 460           | 20        |
| BDE 183  | 9           | ND        | 34          | 29        | 26          | 330           | 9         |
| BDE 209  | ND          | ND        | 59 (3)      | 66 (1)    | ND          | 52 (2)        | 85 (1)    |
| Sum BDEs | 1200        | 88        | 1600        | 360       | 180         | 3100          | 58        |
|          | [58–12,000] | [15–1500] | [46–11,000] | [54–6200] | [ND–11,000] | [1500–64,000] | [18–2100] |
| BB 153   | 5           | 8         | 43          | 8         | 2           | 21            | 2         |
|          | [ND–15]     | [2–110]   | [2–180]     | [2–87]    | [ND–76]     | [6–140]       | [ND–18]   |
| Muscle   |             |           |             |           |             |               |           |
| BDE 28   | ND          | 1         | 2           | ND        | ND          | 3             | ND        |
| BDE 47   | 430         | 81        | 380         | 98        | 59          | 370           | 3         |
| BDE 100  | 190         | 6         | 50          | 31        | 5           | 280           | 6         |
| BDE 99   | 54          | 5         | 480         | 130       | 52          | 910           | 16        |
| BDE 154  | 110         | 2         | 17          | 20        | 24          | 90            | 3         |
| BDE 153  | 90          | 2         | 570         | 170       | 100         | 420           | 26        |
| BDE 183  | 15          | ND        | 56          | 40        | 43          | 210           | 8         |
| BDE 209  | ND          | ND        | 68 (1)      | ND        | ND          | ND            | ND        |
| Sum BDEs | 900         | 95        | 1400        | 550       | 280         | 2200          | 62        |
|          | [130–6500]  | [24–1200] | [102–7500]  | [98–4200] | [9–8800]    | [1700–32,000] | [20–3700] |
| BB 153   | 6           | 3         | 35          | 13        | 4           | 20            | 2         |
|          | [ND–15]     | [1–97]    | [4–150]     | [2–85]    | [ND–140]    | [8–230]       | [1–35]    |

The number of samples in which BDE 209 was quantified is reported between brackets for each bird species. He: grey heron, Gr: great crested grebe, Ba: barn owl, Le: long-eared owl, Bu: common buzzard, Sp: sparrowhawk, Ke: kestrel.

Bron: Jaspers et al., 2006

#### 4.3 | BFR's in vossen

Zoals hierboven reeds is aangehaald, zijn gegevens omtrent PBDE's in terrestrische dieren erg schaars. De meeste data zijn afkomstig van roofvogels, over terrestrische zoogdieren zijn er nagenoeg geen gegevens beschikbaar.

Vossen werden vroeger reeds voorgesteld als bio-indicatoren voor pollutie met organochloorverbindingen omdat het globaal verspreide top-predatoren zijn die zich bovenaan de voedselketen bevinden en die zich makkelijk aanpassen aan lokale voedselvoorraden.

In een recente studie werden verschillende weefsel van 33 vossen (spier, lever en vet) onderzocht voor PBDE's. De vossen werden verzameld in de groene gordel rond Brussel met medewerking van het Pasteurinstituut. De nadruk werd ook hierbij gelegd op BDE 209. Verder werd ook gekeken naar 7 andere PBDE congenen, nl., BDE's 28, 47, 99, 100, 153, 154 en 183.

In vergelijking met andere top-predatoren, zoals bv. roofvogels, (eigen gegevens uit België en internationale uit de vakliteratuur) kan de PBDE contaminatie van vossen eerder laag worden genoemd wanneer enkel de congenen 28 tot en met 183 worden beschouwd.

De som van deze 7 congenen (BDE 28 tem 183) varieerde van 0,73 tot 82 ng/g vet in vetweefsel, van 0,53 tot 34 ng/g vet in lever en van 1 tot 44 ng/g vet in spierweefsel (tabel 8).

Gezien de hoge positionering van de vos in de voedselketen, werden veel hogere waarden verwacht. In andere terrestrische top-predatoren, zoals sperwers, waren de concentraties gemiddeld 500 keer hoger. De relatief lage PBDE waarden in de vos zijn waarschijnlijk gerelateerd aan de metabolisatiecapaciteit van de vos voor lichaamsvreemde stoffen. Het werd eerder reeds aangetoond dat vossen, net zoals andere hondachtigen, een hoge

metabolisatie van PCB's vertonen. Gezien de structurele gelijkenis van de PCB's met PBDE's lijkt het aannemelijk dat ook de metabolisatie voor deze laatste erg hoog kan zijn.

Tabel 8: PBDE's in vossen (ng/g vet)

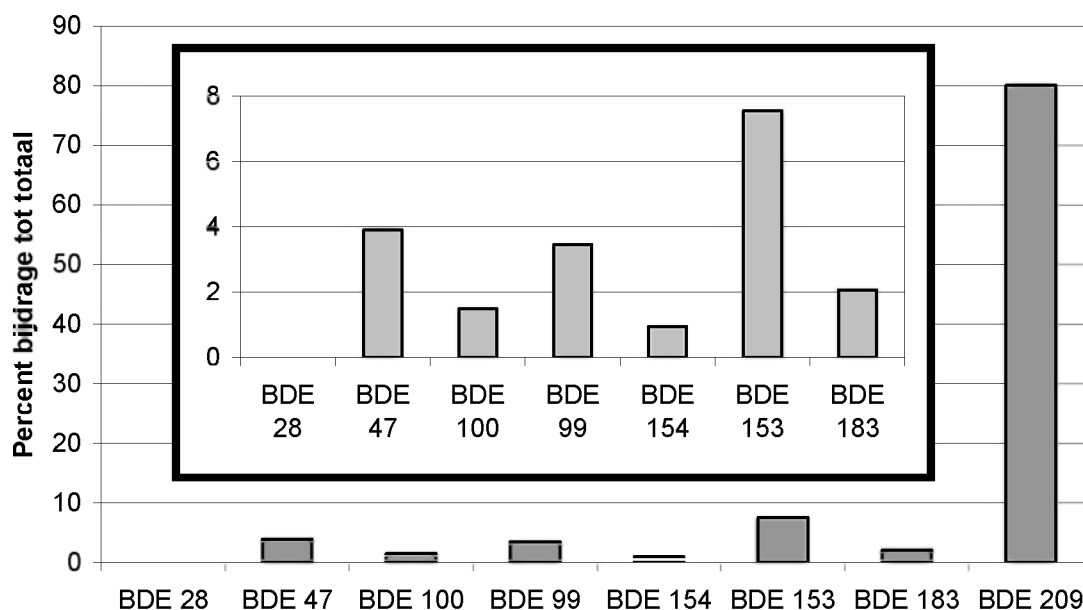
|              |                   | BDE<br>28 | BDE<br>47 | BDE<br>100 | BDE<br>99 | BDE<br>154 | BDE<br>153 | BDE<br>183 | Sum<br>PBDEs | BDE<br>209 |
|--------------|-------------------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|--------------|------------|
| <b>Vet</b>   | <b>Mediaan</b>    | < 0,03    | 0,23      | 0,05       | 0,33      | 0,04       | 0,76       | 0,37       | 2,2          | < 3,7      |
|              | <b>Min</b>        | < 0,03    | < 0,68    | < 0,18     | < 0,90    | < 0,07     | < 0,08     | < 0,03     | 0,73         | < 3,7      |
|              | <b>Max</b>        | < 0,03    | 23        | 9,5        | 31        | 3,7        | 33         | 4,9        | 82           | 120        |
|              | <b>Vet % (SD)</b> | 72 (22)   |           |            |           |            |            |            |              |            |
| <b>Lever</b> | <b>Mediaan</b>    | < 0,04    | 0,33      | 0,05       | 0,11      | 0,02       | 1,2        | 0,61       | 2,4          | < 9,1      |
|              | <b>Min</b>        | < 0,04    | < 0,81    | < 0,21     | < 1,1     | < 0,09     | < 0,09     | < 0,04     | 0,61         | < 9,1      |
|              | <b>Max</b>        | < 0,04    | 62        | 35         | 6,9       | 1,0        | 25         | 7,4        | 115          | 754        |
|              | <b>Vet % (SD)</b> | 5,8 (3,5) |           |            |           |            |            |            |              |            |
| <b>Spier</b> | <b>Mediaan</b>    | < 0,05    | 1,4       | 0,02       | 0,74      | 0,02       | 0,83       | 0,14       | 3,4          | < 3,9      |
|              | <b>Min</b>        | < 0,05    | 0,54      | < 0,05     | < 0,28    | < 0,07     | < 0,16     | < 0,01     | 1,0          | < 3,9      |
|              | <b>Max</b>        | < 0,05    | 11        | 8,4        | 12        | 2,9        | 20         | 4,8        | 44           | 291        |
|              | <b>Vet (SD)</b>   | 3,4 (1,7) |           |            |           |            |            |            |              |            |

Bron: Universiteit Antwerpen, Voorspoels et al., 2006b

Concentraties van BDE 209, de volledige gebromeerde congeneer, zijn meestal laag of de congeneer is niet detecteerbaar in dieren. Bij de vos kon BDE 209 evenwel gemeten worden in 40% van de leverstalen. De bekomen waarden waren bovendien erg hoog in vergelijking met BDE 209 concentraties in roofvogels. Dit is in tegenstelling tot wat werd waargenomen voor de andere congenen (zie hoger). Bovendien was BDE 209 de dominante congeneer in alle stalen waarin hij kon worden gemeten, waarbij de gemiddelde bijdrage tot de totale PBDE-belasting dan ongeveer 80 % bedroeg (figuur 17). Deze waarneming was erg uitzonderlijk en onverwacht gezien de korte geschatte halfwaardetijd van BDE 209 ( $T_{1/2} = 7$  dagen in de mens en 2,5 dagen in de rat) en de hoge veronderstelde metabole capaciteit van deze dieren voor wat betreft deze componenten. In de vakliteratuur zijn onlangs vergelijkbare waarnemingen beschreven in grizzly beren. Tot op heden wordt verondersteld dat verschillen in metabolisatie verantwoordelijk zijn voor dit opmerkelijk PBDE-patroon.

De onverwacht lage concentraties van BDE's 28 tot 183, de hoge concentraties van BDE 209 en het daaruit voortvloeiende opmerkelijke PBDE-patroon wijzen erop dat PBDE's in vossen zich niet gedragen zoals in andere reeds onderzochte diersoorten. Dit kan voor gevolg hebben dat het gebruik van vossen voor de bio-monitoring van PBDE's kan leiden tot een aanzienlijke onderschatting van de PBDE-blootstelling van de dieren en van het milieu in het algemeen.

*Figuur 17. Opmerkelijk PBDE profiel in vossen. BDE 209 maakt ongeveer 80% uit van de totale belasting. De inzet is een vergroting van de congenen 28 tot 183. Het profiel werd opgesteld op basis van alle stalen waarin alle congenen konden worden gemeten.*



Bron: Voorspoels et al., 2006b

#### 4.4 | BFR-concentraties in egels

De egel (*Erinaceus europaeus*) is een algemene zoogdiersoort in Vlaanderen. Een aantal kenmerken van diens levensstijl maken dat deze mogelijk kwetsbaar is voor vervuiling. Egels staan op een relatief hoog niveau in de voedselketen, wat maakt dat ze via hun prooidieren (oa. kevers, regenwormen, slakken en larven) gebromeerde brandvertragers (BFR's) kunnen accumuleren. Ze bereiken hoge dichtheden in (sub)urbane gebieden die vaak worden gekenmerkt door een hoge graad van vervuiling. Bovendien zijn egels relatief langlevend waardoor de accumulatie van BFRs mogelijk sterk toeneemt met de leeftijd en kan resulteren in chronische toxicologische effecten.

Egelcarcassen werden verzameld over heel Vlaanderen en Brussel gedurende de periode 2002-2003. De verzamelde egels waren grotendeels egels die stierven in Vogelopvangcentra van Vogelbescherming Vlaanderen (VOC's Anderlecht, Malderen, Oostende en Opglabbeek) en deels verkeersslachtoffers. Egels waren afkomstig uit de provincies West-Vlaanderen, Limburg, Antwerpen en uit het Brusselse. Omdat een langdurig verblijf in een opvangcentrum of een heel slechte conditie een vertekend beeld zou geven van de natuurlijke contaminatie werden de geanalyseerde individuen zorgvuldig geselecteerd uit alle verzamelde egels. Weefsels (lever, nieren, spier- en vetweefsel en haar) van 42 egels werden geanalyseerd voor PBDE's. De hier weergegeven resultaten zijn voor de som van 7 BDE congenen, nl. BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 en 183 (=somPBDE's). Ook BB 153, behorende tot de PBB's en het belangrijkste bestanddeel van technisch hexabromobiphenyl werd geanalyseerd. Deze congener wordt immers veelvuldig aangetroffen in dierlijke weefsels.

Alle 7 BDE-congenen en BB 153 werden in alle weefsels gedetecteerd (D'Havé et al., 2005). De dataset van 42 genalyseerde egels afkomstig van verschillende gemeentes verspreid over Vlaanderen is niet geschikt om effecten van leeftijd, geslacht of conditiefactoren op de accumulatie na te gaan, omdat de mogelijk invloed van deze factoren kan gemaskeerd worden door de vervuilingsgraad in het leefgebied waarvan de egel afkomstig is. De hieronder gepresenteerde data zijn dan ook voor alle egels samen. Voor bepaalde weefsels waren niet van alle egels stalen beschikbaar (zie n in Tabel 9).

De concentraties voor PBDE's en BB 153 in egels zijn weergegeven in Tabel 9. Voor interne weefsels zijn de concentraties weergegeven in vetgewicht. Omdat het vetgehalte van haar moeilijker te bepalen is door het kleine volume van het staal, zijn deze concentraties weergegeven in versgewicht. De concentraties vertoonden een relatief grote variatie. Een egel heeft een zeer hoge waarde voor somPBDE's (32 588 ng/g vetgewicht in de lever). De tweede hoogste concentratie ligt een stuk lager met 2520 ng/g vetgewicht in de lever. BDE 47 was de belangrijkste congeneer in interne weefsels, gevolgd door BDE's 99 en 100 in die volgorde. In haar was BDE 99 de belangrijkste BDE-congeneer.

*Tabel 9: Concentraties van somPBDE's en BB 153 in lever, nieren, spier- en vetweefsel (ng/g vetgewicht) en in haar (ng/g versgewicht) in egels.*

|               |            | Lever     | Nieren  | Spieren  | Vet      | Haar     |
|---------------|------------|-----------|---------|----------|----------|----------|
|               | n          | 41        | 42      | 42       | 5        | 32       |
|               | % vet      | 3,5       | 3,7     | 3,1      | 71       | -        |
| <b>PBDEs</b>  | Gemiddelde | 1 178     | 254     | 673      | 13,7     | 1,9      |
|               | Mediaan    | 282       | 33      | 56       | 15       | 1,5      |
|               | Min.-Max.  | 27-32 588 | 6-8615  | 7-24 212 | 3,6-19,1 | 0,8-11   |
| <b>BB 153</b> | Gemiddelde | 5         | 3       | 5        | 0,1      | 0,1      |
|               | Mediaan    | 1,9       | 0,9     | 1,7      | 0,1      | 0,1      |
|               | Min.-Max.  | <0,1-68   | <0,1-39 | <0,1-86  | <0,1-0,5 | <0,1-0,6 |

*n* = aantal weefselstalen. % vet = Gemiddeld vetgehalte van de weefsels.

Bron: D'Havé et al., 2005

De PBDE-waarden in egels liggen opmerkelijk hoger dan deze in Vlaamse muizen. Dit ligt in de lijn van de verwachtingen, omdat egels zich hoofdzakelijk voeden met insecten en andere ongewervelde dieren, terwijl muizen hoofdzakelijk plantaardig materiaal opnemen. Het is evenwel opmerkelijk dat egels ook veel hogere PBDE-waarden vertonen dan de carnivore vos in Vlaanderen die zich hoofdzakelijk voedt met knaagdieren en konijnen, maar daarnaast ook met periodes aanzienlijke hoeveelheden vogels, ongewervelden en aas kan opnemen. Zelfs jonge en zieke egels kunnen ten prooi vallen aan de vos. Zoals reeds hierboven gesuggereerd werd, zijn de lagere concentraties in vossen mogelijk een gevolg van specifieke metabolisatie van PBDE's door vossen. Verder is het opmerkelijk dat egels even hoge PBDE-waarden vertonen als Vlaamse buizerds en dat de maximum gemeten PBDE-waarde in de lever van egels (32 600 ng/g lipidegewicht) hoger is dan de maximale waarde gemeten in de lever van Vlaamse sperwers (26 000 ng/g lipidegewicht). Dit alles wijst erop dat egels aanzienlijke concentraties aan PBDE's kunnen accumuleren.

Dit is de eerste studie wereldwijd waar gebromeerde brandvertragers in egels werden gemeten, zodat enkel een vergelijking met internationale studies op andere zoogdiersoorten mogelijk is. Internationale gegevens over het voorkomen van PBDE's in terrestrische zoogdieren zijn evenwel schaars. Egels hadden aanzienlijk hogere PBDE-waarden (zie tabel 9, 7 BDE congenen) dan elanden (gemiddelde 1,7 ng/g lipidegewicht in spierweefsel; som van de 3 BDE-congeneren 47, 99 en 100) en konijnen (gemiddelde < 2 ng/g lipidegewicht in spierweefsel; 3 congenen) die 10 jaar geleden in Zweden werden bemonsterd (Jansson et al., 1993). Ook de mediane waarde in egels (56 ng/g lipidegewicht in spierweefsel) is een stuk hoger dan de waarden in elanden en konijnen. De relatief hoge PBDE-waarden in Vlaamse egels, vergeleken met konijnen en elanden, zijn wederom wellicht het gevolg van hun relatief hoge, insectivore positie in de voedselketen. Egels nemen daarbij BFR's op via hun prooidieren, terwijl de herbivore eland en konijn minder van deze verbindingen opnemen via hun plantaardig voedsel.

De concentraties aan BB153 in egels waren boven de detectielimiet, in tegenstelling tot deze in konijnen en elanden die 10 jaar geleden in Zweden werden bemonsterd (Jansson et al., 1993). De BB153-waarden in vetweefsel van egels waren niet veel hoger dan deze gemeten in rendieren (0,04 ng/g vet in vetweefsel) die 10 jaar geleden in Zweden werden bemonsterd (Jansson et al., 1993).

Het is onduidelijk of de hoge PBDE-concentraties in egels toxische effecten veroorzaken. Belangrijk om weten is wel dat bij dieren die een winterslaap houden, zoals egels, het mogelijke risico van hoge concentraties aan lipofiele verbindingen aanzienlijk versterkt kan worden. Tijdens de winterslaap verliest de egel immers tot 37% van zijn lichaamsgewicht en gebruikt deze een groot deel van zijn vetreserves op. Het opgebruiken van de vetten betekent dat lipofiele verbindingen, zoals PBDE's, vrijkomen en terug in de circulatie van de egel belanden waar ze naar andere organen worden herverdeeld. Het gevolg is dat de concentraties van PBDE's in de organen tijdens de winterslaap van de egel aanzienlijk kunnen stijgen.

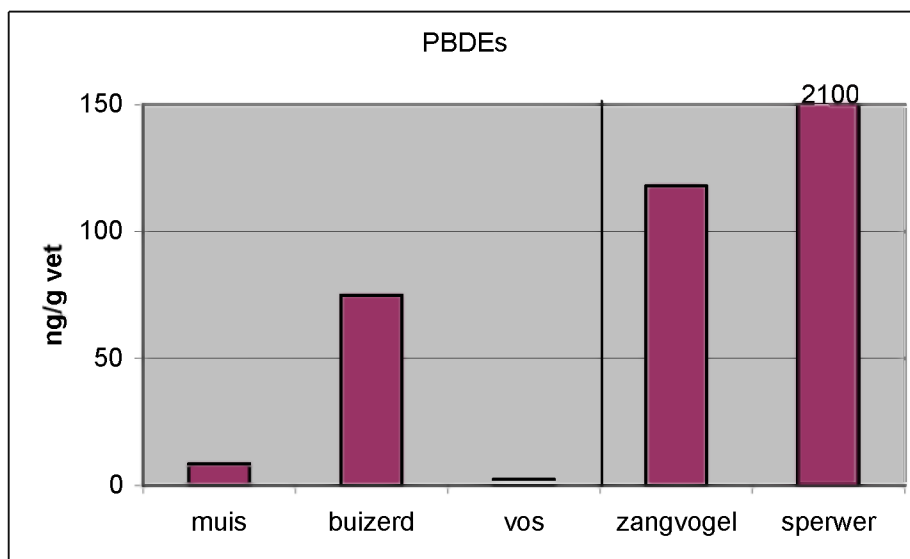
We kunnen besluiten dat egels hoge concentraties PBDE's accumuleren en daarom een geschikte bio-indicatorsoort zijn voor de bio-monitoring van deze verbindingen in het terrestrische milieu. Bovendien zijn PBDE's detecteerbaar in haar van egels, een matrix die eenvoudig kan bemonsterd worden bij vrijlevende egels, en vertonen de PBDE-concentraties in haar relaties met deze in organen, waardoor bemonstering van egelhaar een indicatie geeft van de interne belasting met PBDE's. Dit maakt dat het mogelijk is de blootstelling in natuurlijke egelpopulaties na te gaan en op te volgen in de tijd op een niet-invasieve wijze door middel van haarstalen.

## 5 | Biomagnificatie-potentieel van PBDE's

Na combinatie van de hogervermelde studies van terrestrische dieren, waaronder muizen, kleine zangvogels, vossen, buizerds en sperwers, kon een inschatting worden gemaakt van het potentieel van PBDE's tot biomagnificatie (Voorspoels et al., 2007a). Al deze dieren behoren tot 2 voedselketens: muizen zijn een belangrijk bestanddeel van het dieet van zowel de buizerd als de vos en zangvogels bepalen het merendeel van het dieet van de sperwer.

Er is een duidelijke biomagnificatie waar te nemen van muis naar buizerd en van zangvogel naar sperwer (figuur 18). De biomagnificatie wordt weergegeven door de biomagnificatiefactor (BMF), welke wordt berekend door de verhouding van de vetgenormaliseerde concentratie in de prooi tegenover die in de predator. Men spreekt van biomagnificatie als de BMF van een product groter is dan 1. Voor PBDE's waren de BMF's respectievelijk 10 (muis → buizerd) en 15 (zangvogel → sperwer) (tabel 10). Deze biomagnificatie was theoretisch verwacht (zie hoger) maar nog nooit aangetoond. Ook bij de mens treedt dit biomagnificatieproces (theoretisch) op. De pollutanten konden ook reeds worden aangetoond in het humane dieet (voornamelijk vis) en in de mens. Echte biomagnificatiestudies bij de mens zijn tot op heden nog niet beschikbaar voor PBDE's.

*Figuur 18: PBDE (som van BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 en 183) concentraties in prooi en predator..*



De resultaten van muis, buizerd, vos en sperwer zijn gebaseerd op concentraties in spier. De concentraties in zangvogels zijn gebaseerd op vet

Bron: Voorspoels et al. (2007a)

*Tabel 10: PBDE biomagnificatie factoren van prooi naar predator*

|                     | BDE<br>28 | BDE<br>47 | BDE<br>100 | BDE<br>99 | BDE<br>154 | BDE<br>153 | BDE<br>183 | Sum<br>PBDEs |
|---------------------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|--------------|
| muis → buizerd      | 40        | 10        | 20         | 10        | 85         | 10         | 5          | 10           |
| muis → vos          | n.a.      | < 1       | < 1        | < 1       | < 1        | 1          | 1          | < 1          |
| zangvogel → sperwer | 1         | 10        | 25         | 15        | 25         | 20         | 30         | 15           |

Het theoretische biomagnificatieproces is echter niet altijd waar te nemen. Voor de vos is er geen biomagnificatie zichtbaar voor PBDE's (BMF < 1). Onderzoek heeft uitgewezen dat vossen een erg actieve metabolisatie van lichaamsvreemde stoffen bezitten, waardoor afbraak en omzetting tot andere stoffen (metabolieten) soms snel gebeuren. Hierdoor is biomagnificatie van de onderzochte stoffen niet waarneembaar. Dit wil echter niet zeggen dat de chemicaliën onschadelijk zijn gemaakt, want de gevormde metabolieten (zoals bv. OH-PBDE's en OH-PCB's) zijn eveneens persistent en lipofiel, aangezien ze kunnen worden gemeten in de vetfractie van biologische stalen. Verder zijn deze metabolieten ook potentieel toxisch. Metabolisatie zoals waargenomen bij de vos, is eigen aan sommige hoger ontwikkelde dieren, waaronder mogelijks ook de mens. Onderzoek naar deze metabolieten bevindt zich echter nog maar in de beginfase.

Deze discrepantie in het theoretische biomagnificatieproces en de waarnemingen heeft tot gevolg dat de keuze van eventuele toekomstige biomonitoren voor deze chemicaliën in het milieu met veel omzichtigheid moet gebeuren. Al naargelang de gekozen diersoort en gekozen analyseparameters, kunnen de resultaten een vertekend beeld van de werkelijkheid geven.

## 6 | BFR-concentratie in mens

### 6.1 | Inleiding

BFR's zijn ontegensprekelijk aanwezig in ons milieu. Sommige BFR's, zoals oa. PBDE's en HCCD, worden opgenomen door levende organismen, worden doorgegeven doorheen de



voedselketen en zijn aldus onderhevig aan biomagnificatie. Sinds het eerste gebruik van PBDE's enkele tientallen jaren geleden, vertoonden de concentraties van PBDE's een stijgende trend. Deze toename verliep zeer snel maar lijkt nu af te vlakken.

Concentraties van PBDE's zijn nog steeds relatief laag in vergelijking met PCB's (tot 100 keer lager). De laatste jaren echter zijn de PBDE's aan een inhaalbeweging begonnen en sporadisch duiken er berichten op waarin de concentraties van PBDE's die van PCB's bijna evenaren (Johnson-Restrepo *et al.*, 2005). Dit duidt erop dat het milieu en de mens alsmaar meer en meer worden belast met deze pollutanten. Daarnaast is het zorgwekkend dat deze stoffen ook in dieren op afgelegen plaatsen worden gevonden, zoals bijvoorbeeld in diepzeeën of aan de polen. PBB's en PBDE's werden gevonden in vetweefsel van walvissen in de afgelegen diepe waters van de Atlantische Oceaan (in de potvis (*Physeter macrocephalus*) (de Boer *et al.*, 1998) en in de griend (*Globicephala melas*) (Lindstrom *et al.*, 1999)). Verder duiden meer en meer studies rond poolgebieden op het probleem dat zich daar voordoet.

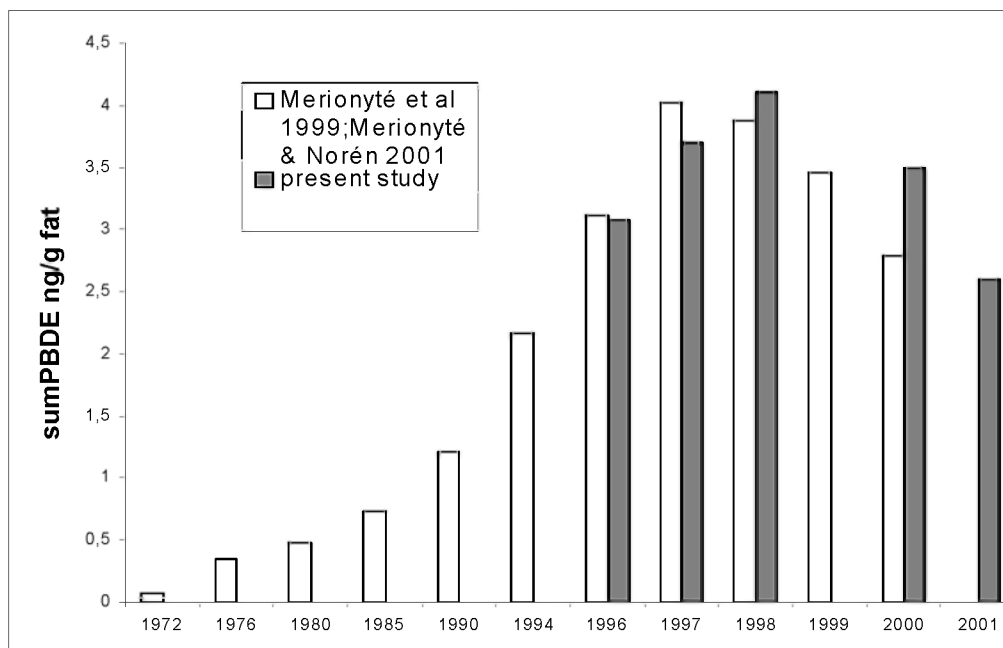
In Zweden worden de hoogste concentraties van tetraBDE teruggevonden in vis van de Viskan-rivier, waarlangs verschillende textielindustrieën gevestigd zijn. Sedimenten van deze rivier bevatten ook decaBDE en HBCD, de vis bevat ook HBCD. Ook de sedimenten van de Schelde in België en Nederland zijn sterk vervuild met deca, evenals met andere PBDE's. Ook hier is de oorzaak waarschijnlijk de aanwezigheid van de textielindustrie die zich stroomopwaarts situeert (Voorspoels *et al.*, 2004b). Hoge concentraties van vooral tetraBDE zijn tevens teruggevonden in visetende vogels en zoogdieren, mogelijks ten gevolge van bioaccumulatie en -magnificatie omdat deze congeneer de hoogste biobeschikbaarheid vertoont. Het merendeel van het onderzoek uit het verleden spitste zich toe op het mariene milieu. Het terrestrische milieu, waartoe ook de mens behoort, is veel minder intens onderzocht.

Studies omtrent tijdsevoluties illustreren verhoogde concentraties van PBDE's in het milieu sedert de jaren '70. Onderzoek naar de aanwezigheid van PBDE's in eieren van de zilvermeeuw in de Canadese meren in de periode 1981-2000 toont aan dat de concentraties om de 3-5 jaar verdubbelen (Norstrom *et al.*, 2001). Een tijdsreeks gemeten in zeekoeten toont aan dat de waarden van een aantal PBDE's (met name BDE47, BDE99 en BDE100) in de Baltische Zee dalen, sinds de vrijwillige terugtrekking van het gebruik van deze stoffen in een aantal landen. Trends voor HBCD in functie van de tijd zijn moeilijk op te stellen omdat studies ter zake ontbreken. De tijdsreeks voor metingen van lager gebromeerde PBDE's in humane moedermelk in Zweden vertoont een exponentiële stijging van 1972 tot ca 1998 (met elke vijf jaar een verdubbeling), de meest recente data wijzen op een stabilisering en zelfs daling.

Bepaalde BFR's hebben gelijkaardige eigenschappen als organochloorverbindingen zoals DDT of PCB's. Ze zijn persistent, lipofiel en bioaccumuleren (Darnerud 2003). Sommige BFR's vertonen hormoonverstorende effecten. Blootstelling van jonge muizen aan lage doses van PBDE heeft een permanente verstoring van gedrag, geheugen en leercapaciteit voor gevolg (Eriksson *et al.*, 1999). PBDE verstoort bovendien het schildklierhormoonstelsel in ratten en muizen, dit systeem is essentieel bij de ontwikkeling van hersenen en lichaam (Darnerud en Thuvander, 1998; Hallgren en Darnerud, 1998). Daarnaast worden sommige van deze BFR's ook over lange afstanden getransporteerd. Door al deze eigenschappen kunnen oa. PBDE's en HBCD beschouwd worden als POP's (Persistent Organic Pollutants).

Monitoring van moedermelk is een geschikte methode om de aanwezigheid van PBDE's en de blootstellingsgraad in het milieu te meten. De exponentiële toename van PBDE's in moedermelk van 1972 tot 1998 in sommige landen (VS, Zweden) is alarmerend (figuur 19) en vraagt naar maatregelen om de blootstelling aan deze producten te stoppen (Norén en Meironyté, 2000). De kennis over TBBP-A en HBCD, hun oorsprong, hun toxiciteit en hun gedrag in het milieu is zeer beperkt. Daardoor is de risico bepaling en het vinden van een oplossing moeilijk.

**Figuur 19.** Concentraties van PBDE (som van 8 congenen) in mengmonsters van Zweedse moedermelk stalen tussen 1972 en 2001



Bron: Norén en Merionyté, 1999; 2000 en Darnerud et al., 2002

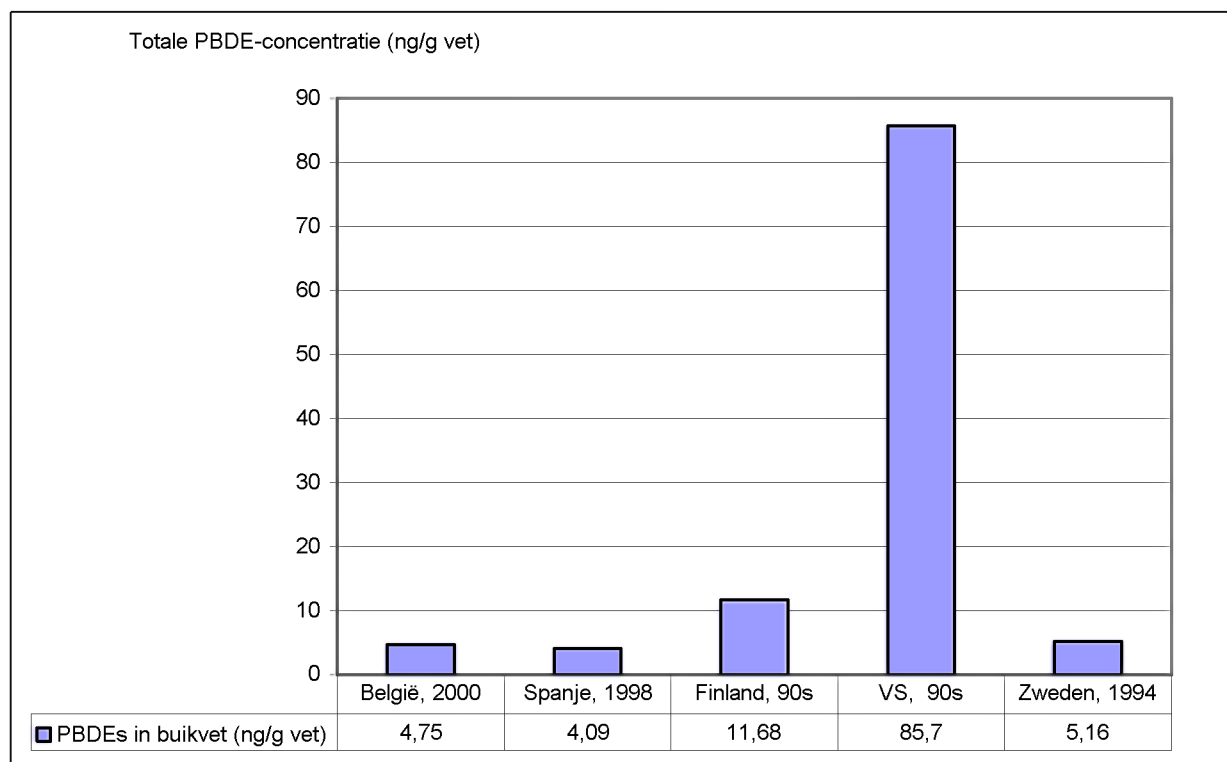
## 6.2 | BFR-concentratie in menselijk vetweefsel

In 2000 werden 20 stalen buikvet verzameld tijdens autopsies in het Universitair Ziekenhuis van Antwerpen (Covaci *et al.*, 2002). De gemiddelde leeftijd van de betrokken personen, waaronder 9 vrouwen en 11 mannen, bedroeg 47 jaar met uitersten van 19 tot 77 jaar.

Alle stalen werden geanalyseerd voor 13 gebromeerde difenylethers (PBDE's). BDE 66, 71, 75, 77, 85, 119, 138 en 154 konden in geen enkel staal worden aangetroffen. BDE 28, 47, 99, 100 en 153 daarentegen vertoonden concentraties gaande van 2,2 tot 12 ng/g vet voor de som van deze congenen.

De concentraties die werden gevonden in de Belgische stalen zijn vergelijkbaar met resultaten uit andere Europese landen, zoals Spanje en Zweden (figuur 20). Vetstalen afkomstig van mensen uit de Verenigde Staten daarentegen lieten waarden optekenen die gemiddeld 5 maal hoger waren dan de Belgische. De vastgestelde concentratieverschillen kunnen voor een groot deel worden gerelateerd aan het dieet, voornamelijk met voedingswaren die een relatief grote bijdrage leveren aan de totale humane inname van gebromeerde brandvertragers, zoals vis en vlees.

Figuur 20: PBDE-concentraties in humaan buikvet



Bron: Toxicologisch Centrum – Universiteit Antwerpen

Het PBDE-profiel (= de relatieve bijdrage van de individuele brandvertragers aan de totale som) kan erg verschillen van land tot land. Zo was het profiel in deze stalen van België vergelijkbaar met dat in Spanje, waar zowel BDE 47 als 153 het grootste deel van de belasting uitmaken. In Zweden, Finland en de Verenigde Staten werd 60-70% van de totale som aan PBDE's geleverd door BDE 47. BDE 153 was veel minder prominent aanwezig. Deze profielverschillen tussen de landen zijn te verklaren door verschillen in dieet en ook door een andere blootstelling.

Dezelfde stalen werden ook onderzocht voor PCB's en enkele pesticiden, zoals *p,p'*-DDE (een metaboliet van DDT) en hexachloorbenzeen (HCB). Deze 3 groepen van giftige stoffen maakten respectievelijk 71, 24 en 4% uit van de totale belasting aan onderzochte polluenten in het humane vetweefsel. PBDE's droegen slechts voor 0,3% bij tot de totale belasting. Humane concentraties van gebromeerde brandvertragers zijn in vergelijking tot polluenten nog laag te noemen, maar de toename in moedermelk bleek alvast exponentieel te gebeuren in de periode van 1972 tot 1998 (Norén en Meironyté, 2000). Dit wijst erop dat het slecht een kwestie van tijd is alvorens dat de concentraties van PBDE's die van de andere polluenten zal evenaren.

Internationaal werd gesteld dat de gegevens omtrent het voorkomen en de evoluties van deze stoffen in ons milieu beter gedocumenteerd dienen te worden (De Wit, 2001). De producenten van gebromeerde brandvertragers hebben reeds een programma gestart om emissies van BFR's te reduceren (het Product Stewardship Programma). Onderzoek en monitoring dienen te worden ingezet om vast te stellen welke maatregelen nodig zijn om contaminatie van deze stoffen via de voedselketen te vermijden (o.a. op het vlak van visserij). Bovendien is het aangewezen dat onderzocht wordt hoe en in welke mate deze stoffen vervangen kunnen worden door minder schadelijke alternatieven.

Concentraties van polygebromeerde diphenyl ether (PBDE's) congenen 28, 47, 99, 100, 154, 153 en 183 werden gemeten in 53 humane vetweefselstalen (Naert et al., 2006). De stalen waren afkomstig van 31 mannen en 22 vrouwen met een gemiddelde leeftijd van 53 jaar. De resultaten worden samengevat in onderstaande tabel.

Tabel 11. Distributie van de PBDE congenen in Belgische vetweefselstalen (n = 53) in ng/g vet.

| Congeneer | Gemiddelde | Mediaan | Bereik     |
|-----------|------------|---------|------------|
| BDE 28    | 0.40       | 0.20    | <0.06-2.03 |
| BDE 47    | 2.12       | 0.88    | <0.06-14.3 |
| BDE 99    | 1.56       | 0.47    | <0.09-7.98 |
| BDE 100   | 0.80       | 0.72    | <0.09-1.91 |
| BDE 153   | 3.68       | 2.40    | 0.70-25.1  |
| BDE 154   | 0.93       | 0.93    | <0.08-1.28 |
| BDE 183   | 1.62       | 0.78    | <0.15-15.4 |

De totale PBDE concentratie (som van BDEs 28, 47, 99, 100, 153, 154, en 183) in deze Belgische humane vetweefselstalen bevindt zich tussen 1.23 and 57.2 ng/g vet (mediaan 5.32 ng/g vet). Dit is vergelijkbaar met eerder gerapporteerde gegevens uit Europa (Meironyte et al. 2001; Covaci et al. 2002; Meneses et al. 1999), maar ze zijn duidelijk veel lager dan de waarden gevonden in vetweefsel uit California (She et al. 2002; Petreas et al. 2003).

BDE's 47, 153 en 183 zijn de meest abundante congenen en zijn verantwoordelijk voor gemiddeld 83% (tussen 6 % en 100%) van de totale PBDE inhoud. Meer in detail kunnen we opmerken dat alhoewel BDE 153 in elke vetweefselstaal aanwezig was, BDE 47 en 183 in respectievelijk negen en vijf stalen in hogere concentratie dan BDE 153 aanwezig waren. Hetzelfde profiel werd waargenomen in humane vetweefselstalen van Zweden (Meironyte et al. 2001) en de USA (She et al. 2002, Petreas et al. 2003) waar BDE 47 de meest abundante congeneer was.

Hoge BDE 153 concentraties in vetweefsel werden echter ook in Spanje (Meneses et al. 1999), België (Covaci et al. 2002) en Japan (Choi et al. 2003) en in moedermelk stalen van de Faroe Eilanden (Fängström et al. 2004) waargenomen. BDE 28 en 154 konden slechts in enkele stalen gedetecteerd worden.

Zoals eerder aangetoond (Sjödin et al. 1999; Sjödin et al. 2003; Covaci et al. 2002; Kazda et al. 2004; Schecter et al. 2003), werd ook in deze studie geen significante correlatie gezien tussen de PBDE concentratie en de leeftijd. Dit kan een indicatie zijn voor toenemende PBDE waarden in de West Europese omgeving.

Tot hiertoe werden in Vlaanderen niet enkel vetstalen geanalyseerd om de PBDE concentratie in de mens te onderzoeken. Ook werden de waarden in actief metaboliserende weefsels zoals de lever gemeten om verschillen in het contaminatie- en accumulatiepatroon vast te leggen.

Voor deze studie werden zowel menselijke lever als vetstalen verkregen vanuit het departement pathologie van het Universitaire Ziekenhuis Antwerpen. In totaal werden 25 gepaarde lever en vetstalen, afkomstig van overleden individuen (18 mannen and 7 vrouwen), onderzocht (Covaci *et al.*, 2007a). De gemiddelde leeftijd van de personen bedroeg 37 jaar, waarvan de jongste slechts 9 jaar en de oudste 70 jaar was. Het gewicht schommelde rond een gemiddelde van 75 kg met een minimum van 30 en een maximum van 100 kg.

Op basis van het voorkomen in de stalen werden in deze studie enkel de PBDE's 28, 47, 99, 100, 153, 154 (co-eluerend met BB 153) en 183 geselecteerd voor analyse zowel in de lever als in de vetstalen. In de leverstalen werd een gemiddelde PBDE concentratie van 3.6 ng/g vet met een standaarddeviatie van 2.1 gedetecteerd. Het vetpercentage bedroeg  $7.0 \pm 3.8$  %. BDE 153 en BDE 47 waren in elke staal de meest voorkomende PBDE congenen, verantwoordelijk voor 33 % and 26 %, respectievelijk, van de totale PBDE concentratie. In het vetweefsel werden hogere PBDE concentraties gemeten met een gemiddelde van 5.3 ng/g vet en een gelijkaardige standaarddeviatie van 3.0. Het vetpercentage lag vanzelfsprekend ook hoger nl.  $86 \pm 6$  %. Identiek aan de leverstalen waren in het vetweefsel BDE 153 and

BDE 47 de meest abundante congenen met een bijdrage van 37 % en 22 % tot de totale PBDE concentratie.

*Tabel 12. Gemiddelde concentratie (ng/g lw), standaarddeviatie en detectiefrequentie van PBDE congenen in gepaarde lever en vetstalen afkomstig van 25 Belgische individuen.*

|                  | Det. Frequentie (%) | Vetweefsel (ng/g lw)         | Lever (ng/g lw)              |
|------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| Lipiden          |                     | 86 ± 6.1                     | 7.0 ± 3.8                    |
| BDE 28           | 84                  | 0.08 ± 0.06 <sup>a</sup>     | 0.06 ± 0.04 <sup>a</sup>     |
| BDE 47           | 96                  | 1.2 ± 1.1 <sup>a</sup>       | 0.95 ± 0.83 <sup>a</sup>     |
| BDE 99           | 86                  | 0.55 ± 0.47 <sup>a</sup>     | 0.38 ± 0.36 <sup>a</sup>     |
| BDE 100          | 94                  | 0.34 ± 0.33 <sup>b</sup>     | 0.17 ± 0.20 <sup>b</sup>     |
| BDE 153          | 100                 | 2.0 ± 1.8 <sup>b</sup>       | 1.2 ± 1.4 <sup>b</sup>       |
| BDE 154/BB 153   | 100                 | 0.91 ± 0.59 <sup>b</sup>     | 0.66 ± 0.43 <sup>b</sup>     |
| BDE 183          | 96                  | 0.31 ± 0.12 <sup>b</sup>     | 0.21 ± 0.12 <sup>b</sup>     |
| <b>Som PBDEs</b> |                     | <b>5.3 ± 3.0<sup>b</sup></b> | <b>3.6 ± 2.1<sup>b</sup></b> |

<sup>a</sup> – niet significant verschillend; <sup>b</sup> – significant verschillend

Zowel de som van de PBDE's als de concentratie van de meer lipofiele BDE congenen (BDE 100, 153, 154 and 183) waren hoger in vetweefselstalen dan in de leverstalen. Dit is te verklaren door de karakteristieken van beide weefsels, waar vetweefsel eerder een passieve rol speelt als opslagplaats zal leverweefsel een actief metaboliserende rol spelen. Dit metaboliserend vermogen wordt verantwoordelijk geacht voor de lagere PBDE concentraties. Wel kon een duidelijke correlatie gezien worden tussen de concentraties van individuele PBDE congenen en de som van PBDE's in lever en vetstalen.

De concentraties van individuele PBDE congenen en de som van PBDE's in lever en vetstalen waren significant gecorreleerd (BDE 153:  $r = 0.93$ ,  $p < 0.01$ ,  $C_A = 1.21C_L + 0.52$ ; BDE 47:  $r = 0.80$ ,  $p < 0.01$ ,  $C_A = 1.04C_L + 0.20$ ; som PBDE's:  $r = 0.74$ ,  $p < 0.01$ ,  $C_A = 1.07C_L + 1.46$ ).

We merken wel op dat de gemeten concentraties in deze Belgische weefselstalen eerder aan de lage kant zijn in vergelijking met eerder gerapporteerde waarden uit Finland (Strandman *et al.*, 1999) en de USA (Johnson-Restrepo *et al.*, 2005, She *et al.*, 2002).

De resultaten van de lever en de vetstalen werden bijkomend aan een lineaire regressie analyse onderworpen om een mogelijke correlatie tussen de PBDE concentratie en de leeftijd aan te tonen. Naar analogie met eerdere studies (Covaci *et al.* 2002, Van Wouwe *et al.*, 2004, Naert *et al.*, 2006, Roosens *et al.*, 2007) kon er geen correlatie tussen beide factoren waargenomen worden ( $r = 0.004$  for sum PBDEs;  $r = 0.04$  for BDE 153).

### 6.3 | BFR-concentratie in menselijke serum

Een methode voor de bepaling van polygebromeerde diphenyl ethers (PBDE's) in humaan serum werd in 2005 geoptimaliseerd (Covaci en Voorspoels, 2005c). Hierbij ondergingen de stalen een solid-phase extractie met OASIS TM HLB (500 mg) cartouches en een zure silica clean-up waarna de extracten met gaschromatografie-electron capture negative ionisation (ECNI) massa spectrometrie geanalyseerd werden.

PBDE congenen 28, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183 en 209 werden gemeten in 11 individuele serum- en 4 gepoolde navelstrengserumstalen. Deze waren beschikbaar uit andere projecten welke plaatsvonden tussen 1999 en 2004 op de Toxicologisch Centrum, UA.

Sommige congenen waren in alle stalen slechts aanwezig in concentraties onder de kwantificatie limiet (BDE 49 and 66 < 0.2 pg/ml, BDE 85, 154 en 138 < 0.3 pg/ml). Deze congenen werden dus niet in rekening gebracht tijdens verdere berekeningen. In onderstaande tabel werd de som van de meetbare PBDE concentraties samengevat per ml serum en per g vet.

De gemeten PBDE concentraties (behalve BDE 209) in deze Belgische serumstalen waren vergelijkbaar met eerder gedetecteerde waarden in Belgisch humaan serum (van Wouwe et al., 2004), humaan vetweefsel (Covaci et al., 2002) en moedermelk (Pirard et al., 2003). Ze komen goed overeen met gerapporteerde PBDE concentraties in serumstalen van Noorwegen (Thomsen et al., 2002), Zweden (Meironyte et al., 1999; Sjodin et al., 1999) en Nederland (Weiss et al., 2004), maar zijn lager dan de waarden in de USA (Mazdai et al., 2003). Dit is mogelijk te verklaren omdat PBDEs niet geproduceerd worden in Europa, maar wel in de USA (Darnier et al., 2001).

*Tabel 13: Som van PBDE congenen in 4 gepoolde navelstrengserumstalen (N1-N4) en 11 individuele serumstalen (S1-S11) uit België (1999-2004).*

|     | Serum (pg/ml) |           |         |        | Lipiden gewicht (ng/g) |         |        |
|-----|---------------|-----------|---------|--------|------------------------|---------|--------|
|     | Lipiden (g/L) | Som PBDEs | BDE 209 | BB 153 | Som PBDEs              | BDE 209 | BB 153 |
| N1  | 2.63          | 7.5       | 56      | <0.3   | 2.88                   | 22.5    | <0.15  |
| N2  | 2.62          | 5.5       | 122     | <0.3   | 2.10                   | 465     | <0.15  |
| N3  | 2.60          | 7.4       | 72      | <0.3   | 2.87                   | 27.5    | <0.15  |
| N4  | 2.60          | 6.0       | 74      | <0.3   | 2.31                   | 8.6     | <0.15  |
| S1  | 4.19          | 35.5      | 64      | 1.6    | 6.32                   | 15.4    | 0.38   |
| S2  | 6.45          | 15.1      | 55      | 3.9    | 2.35                   | 8.6     | 0.60   |
| S3  | 5.11          | 27.5      | 135     | 5.0    | 5.37                   | 26.5    | 0.97   |
| S4  | 6.11          | 23.1      | 58      | 1.5    | 3.78                   | 9.5     | 0.25   |
| S5  | 7.02          | 10.8      | 28      | 4.3    | 1.55                   | 4.0     | 0.61   |
| S6  | 7.24          | 23.7      | 26      | 3.0    | 3.27                   | 3.6     | 0.41   |
| S7  | 5.60          | 19.6      | 62      | 3.9    | 3.49                   | 11.1    | 0.69   |
| S8  | 7.80          | 20.0      | 61      | 5.8    | 2.56                   | 7.8     | 0.75   |
| S9  | 6.11          | 39.8      | 94      | 10.0   | 6.50                   | 15.4    | 1.63   |
| S10 | 6.34          | 26.5      | 107     | 7.5    | 4.19                   | 16.9    | 1.18   |
| S11 | 5.77          | 26.6      | 191     | 4.2    | 4.61                   | 33.1    | 0.73   |

Bron: Toxicologisch Centrum – Universiteit Antwerpen

Een andere studie in 2007 onderzocht de PBDE concentraties in gepoolde serumstalen van 3 leeftijdscategorieën nl. pasgeborenen (navelstrengserum), adolescenten en volwassenen uit Vlaanderen (België) (Roosens et al., 2007).

Hiervoor werden serumstalen uit deze drie leeftijdscategorieën en uit 8 verschillende Vlaamse regio's verzameld. Stalen afkomstig uit dezelfde leeftijdscategorie en dezelfde regio werden gepoold. In totaal werden 23 gepoolde serumstalen (3 leeftijdscategorieën x 8 regio's, behalve 1 staal niet beschikbaar) geanalyseerd voor PBDE congenen 28, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 153, 154 (co-eluerend met BB 153), 183 en 209.

Ook in deze studie konden niet alle congenen in voldoende hoge concentratie gedetecteerd worden. BDE 28, 49, 66 and 85 werden daardoor niet verrekend in de totale som van PBDE's.

BDE 209 was aanwezig in zeer lage en constante concentratie in de meeste stalen maar toch werden in een aantal stalen uitzonderlijk hoge waarden gemeten. Zonder rekening te houden met deze outliers, werd BDE 209 gedetecteerd in een concentratiebereik met minimum 20 en maximum 104 ng/g vet voor alle leeftijdsgroepen, met een detectiefrequentie van 80%. Gelijkaardige concentraties van BDE 209 werden reeds gerapporteerd door Thomas et al. (2006), maar met een lagere detectiefrequentie.

De gemeten PBDE concentraties (som van congenen 47, 99, 100, 153, 154 and 183) in de serumstalen zijn samengevat in onderstaande tabel per leeftijdscategorie en per woongebied. De gemiddelde som en de standaarddeviatie in elke leeftijdsgroep waren  $2.21 \pm 0.45$ ,  $3.95 \pm 0.39$  and  $4.55 \pm 0.82$  ng/g vet voor pasgeborenen, adolescenten en volwassenen, respectievelijk.

Tabel 14: Gemiddelde PBDE concentratie (ng/g vet) in gepoolde serumstalen van pasgeborenen (navelstrengserum), adolescenten en volwassenen, verzameld in 8 regio's in Vlaanderen, België.

| Woongebied          | Som PBDE's <sup>a</sup> (ng/g vet) |              |             |
|---------------------|------------------------------------|--------------|-------------|
|                     | Pasgeborenen <sup>b</sup>          | Adolescenten | Volwassenen |
| Antwerpse regio     | 2.04 (162)                         | 3.62 (151)   | 4.65 (182)  |
| Havengebied         | 2.17 (89)                          | 4.47 (170)   | 4.41 (193)  |
| Fruittelt           | 1.55 (158)                         | 3.59 (158)   | 4.05 (182)  |
| Non-ijzer industrie | 2.09 (93)                          | 4.53 (186)   | 4.57 (189)  |
| Gentse regio        | 2.50 (56)                          | 3.80 (155)   | 4.33 (197)  |
| Verbrandingsoven    | Na                                 | 3.57 (167)   | 4.03 (185)  |
| Landelijke regio    | 2.13 (129)                         | 4.17 (149)   | 6.47 (196)  |
| Albertkanaal        | 3.01 (48)                          | 3.87 (150)   | 3.92 (191)  |

Waarden tussen haakjes vertegenwoordigen het aantal individuele stalen in 1 pool.

<sup>a</sup> – som van BDE 47, 99, 100, 153, 154 en 183; <sup>b</sup> – navelstrengbloed

De PBDE concentraties in deze gepoolde serumstalen vertoonden grote overeenkomsten met eerder gemeten waarden in Belgische stalen (Covaci and Voorspoels 2005c; Covaci et al. 2002; Van Wouwe *et al.*, 2004; Covaci et al. 2006b) en lagen tevens in het concentratiebereik gerapporteerd in Europa (Thomsen et al., 2002; Thomas et al. 2006). Zoals eerder aangehaald ligt dit lager dan in de Verenigde Staten.

De resultaten toonden wel duidelijk aan dat PBDE concentraties in pasgeborenen significant verschillen van die in adolescenten en volwassenen. Terwijl de gemiddelde PBDE concentraties in 14-15 jarige adolescenten en 50-65 jarige volwassenen geen significant verschil vertoonden (one-way ANOVA). Een mogelijke verklaring hiervoor zou een verschillende blootstelling door een andere tijdsperiode kunnen zijn. Werden de gemiddelde PBDE concentraties van de verschillende regio's per leeftijdscategorie en per woongebied met elkaar vergeleken dan kon er geen significant verschil in concentraties gevonden worden in stalen afkomstig uit een verschillende regio. Dus enkel op basis van de leeftijd en niet op basis van de regio kon een onderscheid gemaakt worden tussen de PBDE concentratie in de verschillende serumstalen.

Ter verduidelijking wordt in onderstaande tabel nog eens alle beschikbare informatie over PBDE concentraties in België samengevat. Algemeen kan wel besloten worden dat PBDE concentraties in vetweefsel hoger zijn dan in eender welke matrix en dat de verzamelde gegevens allemaal een gelijkaardig PBDE distributieprofiel vertonen: BDE 153 is in de meeste gevallen de belangrijkste congeneer en BDE 47 en BDE 153 dragen het meeste bij tot de totale som van PBDE's, ongeacht het staalttype.

**Tabel 15:** Samenvatting van PBDE concentraties in Belgische humane stalen.

| Staalnaam<br>jaar | Staaltype                       | Aantal<br>stalen | Leeftijd | Som<br>PBDEs <sup>a</sup><br>(ng/g lw)<br>Gemid. ± SD | % BDE 47<br>en BDE<br>153 tot som<br>PBDEs <sup>a</sup> | Referentie                        |
|-------------------|---------------------------------|------------------|----------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 1999-2004         | serum                           | 11               | n.a.     | 4.0 ± 1.6                                             | 31 and 43                                               | Covaci and<br>Voorspoels 2005c    |
| 2000-2001         | melk                            | 14               | 26-38    | 2.9                                                   | 59 and 15                                               | Pirard <i>et al.</i> , 2003       |
| 2001              | vetweefsel                      | 20               | 19-77    | 4.7 ± 2.3                                             | 31 and 52                                               | Covaci <i>et al.</i> , 2002       |
| 2002-2003         | gepoold<br>navelstrengseru<br>m | 4                | 0        | 2.6 ± 0.4                                             | 49 and 25                                               | Covaci and<br>Voorspoels 2005c    |
| 2002 and<br>2006  | lever                           | 25               | 9-70     | 3.6 ± 2.1                                             | 26 and 33                                               | Covaci <i>et al.</i> , 2007       |
| 2002 and<br>2006  | vetweefsel                      | 25               | 9-70     | 5.3 ± 3.0                                             | 22 and 37                                               | Covaci <i>et al.</i> ,<br>2007a   |
| 2002-2003         | gepoold<br>navelstrengseru<br>m | 7                | 0        | 2.2 ± 0.5                                             | 19 and 40                                               | Roosens <i>et al.</i> ,<br>2007   |
| 2003              | serum                           | 20               | 19-63    | 3.4 ± 3.4                                             | 36 and 35                                               | Van Wouwe <i>et al.</i> ,<br>2004 |
| 2003-2004         | gepoold serum                   | 8                | 14-15    | 4.0 ± 0.4                                             | 32 and 36                                               | Roosens <i>et al.</i> ,<br>2007   |
| 2004-2005         | gepoold serum                   | 8                | 50-65    | 4.6 ± 0.8                                             | 24 and 30                                               | Roosens <i>et al.</i> ,<br>2007   |
| 2006              | vetweefsel                      | 53               |          | 7.6 ± 8.9                                             | 22 and 49                                               | Naert <i>et al.</i> , 2006        |

a – voor elke studie, som PBDEs = BDE 28 + 47 + 99 + 100 + 153 + 154 + 183.

Uit bovenstaande studies kunnen we besluiten dat PBDE 47, 99, 100, 153, 183 en 209 in het merendeel van de Belgische stalen gemeten kunnen worden. Dit wil niet enkel zeggen dat ze aanwezig zijn in de onderzochte stalen maar ook dat hun concentraties hoog genoeg zijn om ze met voldoende zekerheid te kunnen kwantificeren. De PBDE concentraties in Belgische serum-, vet- en moedermelkstalen zijn met elkaar vergelijkbaar. De waarden vertonen tevens een goede overeenkomst met de concentraties gerapporteerd uit andere niet-blootgestelde populaties uit Europese landen. Leverstalen zijn in duidelijke mate minder gecontamineerd met PBDEs maar vertonen wel hetzelfde distributieprofiel, waarbij BDE 153 steeds de belangrijkste bijdrage levert. PBDE concentraties zijn niet gecorreleerd met de leeftijd, in tegenstelling tot PCBs. De concentraties in pasgeborenen zijn significant verschillend van deze in adolescenten en volwassenen dewelke duidelijk met elkaar gecorreleerd zijn. Dit valt te verklaren door een andere blootstelling in functie van de tijd.

#### 6.4 | BFR-concentratie in Belgische voeding

Aangezien vermoed wordt dat voeding een belangrijke blootstellingsroute voor PBDE's is, is het te verwachten dat PBDE's kunnen worden teruggevonden in voedingswaren. Om dit na te gaan werd een voedingsmand samengesteld die representatief is voor de gemiddelde Belgische bevolking. De focus lag hierbij op voedingswaren van dierlijke oorsprong. Deze voedingsmand bevatte vlees, vis en zuivelproducten en werd aangevuld met enkele fast-food menus. Deze voedingsmiddelen werden geanalyseerd voor PBDE's. Op basis van de gemiddelde dagelijkse consumptie van deze voedingswaren werd een inschatting gemaakt van de dagelijkse PBDE-inname (Voorspoels *et al.*, 2007b).

Van alle geanalyseerde voedingswaren bevatte vis de hoogste gehalten aan PBDE's (460 pg/g versgewicht; som van BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, and 183), gevolgd door zuivelproducten en eieren (260 pg/g versgewicht), fast-food (86 pg/g versgewicht) en tenslotte vlees (70 pg/g versgewicht). De hoogste individueel gemeten waarde werd gevonden in een zalmfilet (2400 pg/g versgewicht) terwijl de laagste waarden werden



gemeten in rundersteak en kipfilet. BDE 209 kon nooit worden aangetoond boven de detectielimiet.

Op basis van alle meetgegevens en de gemiddelde dagelijkse consumptie van de onderzochte voedingswaren werd de dagelijkse inname van PBDE's geschat tussen 23 en 48 ng/dag (tabel 16). Deze schatting is in overeenstemming met wat werd geschat in andere landen (Canada, Finland, Spanje, Zweden en het Verenigd Koninkrijk). Opmerkelijk is dat vis de grootste bijdrage levert aan de dagelijkse inname van PBDE's, hoewel vis slechts een klein deel uitmaakt van ons dagelijks dieet.

Tabel 16. Geschatte dagelijkse inname van PBDEs in België (gebaseerd op meetgegevens).

|                                 | GDC <sup>#</sup> (g) | Laagst geschatte inname (ng) | Hoogst geschatte inname (ng) |
|---------------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Vis en zeevruchten              | 30                   | 13                           | 14                           |
| Vlees producten                 | 150                  | 5.8                          | 15                           |
| Kaas                            | 30                   | 0.6                          | 6.5                          |
| Eieren                          | 30                   | 1.1                          | 5.1                          |
| Boter                           | 5                    | 1.4                          | 4.1                          |
| Fast-food                       | 20                   | 1.0                          | 2.3                          |
| <b>Totale dagelijkse inname</b> |                      | <b>23</b>                    | <b>48</b>                    |

<sup>#</sup> GDC = Geschatte Dagelijkse Consumptie (g) (KB 03.03.1992)

## 6.5 | BFR-concentratie in visolie dieetsupplementen

Vis en afgeleide producten (bv. visolie) bevatten lang keten poly-onverzadigde vetzuren (PUFAs), zoals 5,8,11,14,17-eicosapenteenzuur (EPA) en 4,7,10,13,16,19-docosahexaeenzuur (DHA). Deze vetzuren zijn essentieel in het humane dieet ter ondersteuning van vele metabole functies zoals groei, onderhoud, herstel van zenuwweefsel, het cellulaire fosfolipidenmembraan en regulatie van het lipidemetabolisme. De inname van grote hoeveelheden PUFA's zou verantwoordelijk zijn voor verscheidene positieve effecten op de gezondheid waaronder het dalen van zowel het voorkomen als van de progressie van vasculaire aandoeningen en het verminderen van de symptomen van multiple sclerose en/of osteoporose (Simopoulos *et al.*, 1999; Mozaffarian and Rimm, 2006).

De consumptie van vette vis (zoals zalm en haring) kan echter leiden tot een verhoogde blootstelling aan een grote variëteit van persistente contaminanten, zoals PBDE's, resulterend in een potentiële toename van de gezondheidsrisico's die het oorspronkelijke positieve effect van PUFA's tegenwerken (Hites *et al.*, 2004a,b). De laatste jaren wordt het gebruik van visolie supplementen (FODS) in toenemende mate naar voor geschoven als alternatief voor de traditionele visconsumptie. Deze oliën bevatten een hoge en evenwichtige verhouding van artificieel geproduceerde DHA en EPA (Sidhu 2003).

In een recente studie werden PUFA-rijke FODS, representatief voor de beschikbare producten op de Belgische markt, in 2006 gecollecteerd (Covaci *et al.*, 2007b). In totaal werden 69 FODS afkomstig van 37 producenten verzameld.

Tabel 17. Gemiddelde PBDE-concentratie en -bereik (ng/g olie) in visoliesupplementen afhankelijk van het land van herkomst.

|                     | <i>n</i> | BDE 47 | BDE 99 | BDE 100 | Som PBDEs           |
|---------------------|----------|--------|--------|---------|---------------------|
| Alle stalen         | 69       | 0.42   | < 0.1  | < 0.1   | 0.59 (< 0.2 - 44)   |
| België              | 28       | 0.41   | < 0.1  | < 0.1   | 0.56 (< 0.2 - 44)   |
| Nederland           | 18       | 0.55   | < 0.1  | < 0.1   | 0.73 (< 0.2 - 16.9) |
| Verenigd Koninkrijk | 12       | 0.11   | < 0.1  | < 0.1   | 0.33 (< 0.2 - 2.3)  |
| Andere landen*      | 11       | 0.22   | < 0.1  | < 0.1   | 0.47 (< 0.2 - 7.5)  |

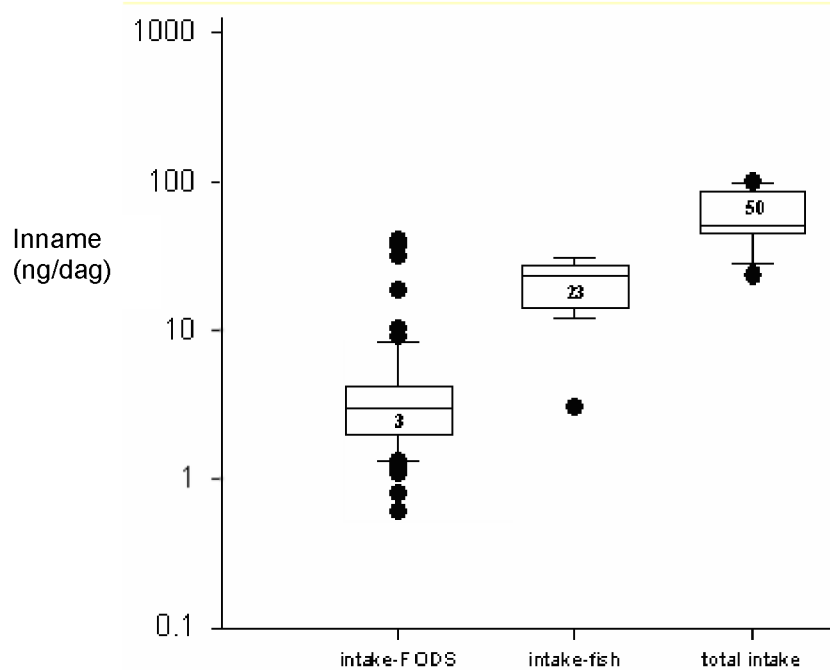
Voor stalen met individuele metingen lager dan LOQ werd een waarde gelijk aan  $f \cdot \text{LOQ}$  ( $f$  – fractie van de stalen met waarden hoger dan LOQ) gebruikt. Enkel congenen met een detectiefrequentie hoger dan 25% werden gerapporteerd. Er werd geen significant verschil in de som van PBDEs opgemerkt afhankelijk van het land waar de FODS geproduceerd werden (Kruskal-Wallis test,  $p > 0.05$ ).

\* - Denemarken, Zuid-Afrika, USA, Frankrijk en Sweden

Enkel BDE 47, BDE 99 en BDE 100 hadden een detectiefrequentie > 25 % en werden opgenomen in tabel 17. BDE 183 werd in geen enkele staal teruggevonden, terwijl BDE 66, BDE 85, BDE 153 en BDE 154 gedetecteerd werden met een frequentie < 5%. BDE 28 en BDE 49 werden gedetecteerd met frequentie tussen 5 en 15 %. Voor congenen met een waarde lager dan LOQ werd  $f \times \text{LOQ}$  gebruikt om de som PBDE's te berekenen. Hier wordt naar gerefereerd als de som van tri- tot hepta-BDEs (tabel 17). Op enkele uitzonderingen na, waar PBDE concentraties tot 44 ng/g olie gemeten werden, waren gedetecteerde PBDE concentraties zeer laag, met een gemiddelde van < 1 ng/g olie (tabel 17). Dit is te verklaren door een verbeterde selectie van de vis die gebruikt wordt voor FODS productie en/of de zuiveringsmethoden toegepast door de verschillende producenten. Alhoewel de meting van BDE 209 buiten het bereik viel van de huidige studie werden in mariene organismen zeer lage tot niet-detecteerbare concentraties verwacht (Hites *et al.*, 2004b). In het algemeen zijn PBDE concentraties gemeten in de huidige studie van dezelfde grootteorde of lager dan de waarden gerapporteerd in recente publicaties met betrekking tot PBDEs in FODS (Jacobs *et al.*, 2004; Zennegg *et al.*, 2006) en zijn ze lager dan PBDE concentraties in visoliën gebruikt in de aquacultuur industrie, dewelke meestal niet gezuiverd zijn (Jacobs *et al.*, 2002; Hermann *et al.*, 2005). In overeenkomst met eerder gerapporteerde PBDE gegevens in FODS (Jacobs *et al.*, 2004; Zennegg *et al.*, 2006), werd het congeneerprofiel gedomineerd door BDE 47 (53%), gevolgd door BDE 100 (13%) en BDE 99 (11%).

Omdat FODS bedoeld zijn om op dagelijkse basis ingenomen te worden moet de dagelijkse inname aan gebromeerde componenten afkomstig van FODS berekend worden. De onderzochte FODS bevatten tussen 200-800 mg/g EPA en DHA terwijl de aanbevolen dosering voor humaan gebruik zich tussen 1 en 3 g/dag bevindt (Sidhu 2003; Mozaffarian and Rimm 2006). Omwille van de lage contaminatie (tabel 17), dragen FODS schijnbaar niet veel bij tot de totale inname van PBDE's via de voeding: de gemiddelde dagelijkse inname was immers 8 keer lager dan deze via visconsumptie alleen of 16 keer lager dan deze via het totale dieet (figuur 20). Ondanks dat visconsumptie een belangrijke bijdrage levert tot de totale PBDE-inname via de voeding (figuur 21), suggereert de lage inname van PBDEs via FODS dat verscheidene zuiveringsprocessen worden toegepast tijdens de productie van de meerderheid van de onderzochte preparaten. Toch merken we op dat het brede bereik aan PBDE-inname via FODS (figuur 20) erop wijst dat enkele merken geproduceerd worden uitgaande van sterk gecontamineerde vis of dat ze onvoldoende opgezuiverd worden.

Figure 20. Dagelijkse inname van PBDEs van visolie supplementen, vis en totaal dieet.



## MIRA-referenties

MIRA-T 2003, pp. 387-396

MIRA-T 2004, pp. 159-172

Andere ?

## Referenties

Allchin, C.R., Law, R.J. en Morris, S., 1999 Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. *Environmental Pollution*. 105: 197–207.

Boon, J.P., Lewis, W.E., Tjoen-A-Choy, M.R., Allchin, C.R., Law, R.J., de Boer, J., Ten Hallers-Tjabbes, C.C. en Zegers, B.N., 2002 Levels of PBDE flame retardants in animals representing different trophic levels of the North Sea food web. *Environmental Science and Technology* 36: 4025-4032.

Bromine Science and Environmental Forum, 2003. <http://www.bsef.com>

Choi JW, Fujimaki S, Kitamura K, Hashimoto S, Ito H, Suzuki N, et al. 2003 Polybrominated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and diphenyl ethers in Japanese human adipose tissue. *Environ Sci Technol* 37:817–821

Christensen J.R., Macduffee M., Macdonald R.W., Whittar M., Ross P.S., 2005 Persistent organic pollutants in British Columbia grizzly bears: Consequence of divergent diets. *Environmental Science and Technology* 39: 6952-6960.

Covaci A, Voorspoels S, Roosens L, Jacobs W, Blust R, Neels H, 2007. PBDEs in liver and adipose tissue samples from Belgium. Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Workshop on Brominated Flame Retardants, Amsterdam, The Netherlands, 24-27 April 2007.

Covaci A, Bervoets L, Hoff P, Voorspoels S, Voets J, Van Campenhout K, Schepens P, Blust R. 2005b Polybrominated diphenyl ethers in Flemish freshwater mussels and fish. *Journal of Environmental Monitoring*, 7: 132-136.

Covaci A, Voorspoels S, 2005. Optimization of the determination of polybrominated diphenyl ethers in human serum using solid-phase extraction and gas chromatography-electron capture negative ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 827:216-223.

Covaci A, Voorspoels S, Ramos L, Neels H, Blust R (2007c) Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds. *Journal of Chromatography A* 1153: 145-171.

Covaci A, Voorspoels S, Van Wouwe N, Goeyens L, Neels H. 1<sup>st</sup> UK Network Conference on POPs. Birmingham, UK, 29-30 March 2006b, p. 45.

Covaci A, Voorspoels S, Vetter W, Gelbin A, Jorens PG, Blust R, Neels H. 2007b. Anthropogenic and naturally-produced brominated compounds in fish oil dietary supplements. *Environmental Science and Technology* 41: 5237-5244.

Covaci, A., De Boer, J., Ryan, J.J., Voorspoels, S. en Schepens, P., 2002 Distribution of organobrominated and organochlorinated pollutants in Belgian human adipose tissue. *Environmental Research*, 88: 210-218.

Covaci, A., Gerecke, A., Law, R., Voorspoels, S., Kohler, M., Heeb, N., Leslie, H., Allchin, C., de Boer, J., 2006a Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review. *Environmental Science and Technology* 40: 3679-3688.

Covaci, A., Gheorghe, A., Voorspoels, S., Maervoet, J., Steen Redekker, E., Blust, R., Schepens, P., 2005a Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles. *Environment International* 31: 367-375.

D'Havé, H., Covaci, A., Scheirs, J., Schepens, P., Verhagen, R. en De Coen, W., 2005 Hair as an indicator of endogenous tissue levels of brominated flame retardants in mammals. *Environmental Science and Technology* 39, 6016-6020.

Darnerud, P.O. en Thuvander, A., 1998 Studies on immunological effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and polychlorinated biphenyls (PCB) exposure in rats and mice. *Organohalogen Compounds* 35: 415–418.

Darnerud PO, G.S. Eriksen, T. Johannesson, P.B. Larsen, M. Viluksela, *Environ Health Perspect.* 109 (suppl 1) (2001) 49.

- Darnerud, P.O., Aune, M., Becker, W., Bjerselius, R., Glynn, Gadhasson, I. en Netzel, E., 2002 Intagsberäkning och biomonitoring. Internetsite van Livsmedelsverket Ekonomiskt stöd från Naturvårdsverket, National Food Administration.
- Darnerud, P.O., 2003 Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International* 29: 841-853.
- de Boer, J., Aldridge, J., Allchin, C., Benett, M., Boon, J.P., Brandsma, S.H., van Hesseligen, J.M., Law, R.J., Lewis, W., Morris, S., Tjoen-A-Choy, M.R. en Zegers, B., 2001 Polybrominated diphenylethers in the aquatic environment. RIVO Netherlands Institute for Fisheries Research, report nr. C023/01.
- de Boer, J., Allchin, C., Zegers, B., Boon, J.P., Brandsma, S.H., Morris, S., Kruijt, A.W., van der Veen, I., van Hesseligen, J.M. en Haftka, J.J.H., 2002 HBCD and TBBP-A in sewage sludge, sediments and biota, including interlaboratory study. RIVO Netherlands Institute for Fisheries Research, report nr. C033/02, september 2002
- de Boer, J., de Boer, K. en Boon, J.P., 2000 Polybrominated biphenyls and diphenylethers. In *The Handbook of Environmental Chemistry*, Ed. Paasivirta, J.; Springer-Verlag, Berlin, Vol. 3, Part K, pp. 61-95.
- de Boer, J., Wester, P.G., Pastor i Rodriguez, D., Lewis, W.E. en Boon, J.P., 1998 Polybrominated biphenyls and diphenylethers in sperm whales and other marine mammals – a new threat to ocean life? *Organohalogen Compounds* 35: 383–386.
- de Boer, J., Wester, P.G., van der Horst, A. en Leonards, P.E.G., 2003 Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution* 122, 63-74.
- de Wit, C.A., 2001 Brominated Flame Retardants – The Challenge of Stopping a Growing Environmental Threat. 3rd Annual Workshop on Brominated Flame Retardants in the Environment, Ontario, Canada, August 23-24, p 5-7.
- Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal* L037.
- Directive 2003/11/EC of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether) *Official Journal* L 042 , 15/02/2003.
- Eriksson, P., Viberg, H., Jakobsson, E., Örn, U. en Fredriksson, A., 1999 PBDE, 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether, causes permanent neurotoxic effects during a defined period of neonatal brain development. *Organohalogen Compounds* 40: 333–336.
- European Union Risk Assessment Report of decaBDE, 2002.
- Fängström B, Strid A, Athanassiadis I, Grandjean P, Weihe P, Bergman Å (2004) A retrospective study of PBDEs in human milk from the Faroe Islands. The Third International Workshop on Brominated Flame Retardants. BFR 2004: 33–36
- Gevao, B., Al-Bahloul, M., Al-Ghadban, A. N., Al-Omair, A., Ali, L., & Zafar, J. en Helaleh, M., 2006 House dust as a source of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in kuwait. *Chemosphere* 64: 603-608.
- Goemans, G., Belpaire, C., Raemaekers, M. en Guns, M. Het Vlaamse palingpolluentenmeetnet, 1994-2001: gehalten aan polychloorbifenylen, organochloorpesticiden en zware metalen in paling. Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer, 2003.
- Hale, R. C., La Guardia, M. J., Harvey, E. P., Mainor, T. M., Duff, W. H. en Gaylor, M. O., 2001 Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in Virginia Freshwater Fishes (USA) *Environmental Science and Technology* 35: 4585-4591.
- Hallgren, S. en Darnerud, P.O., 1998 Effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorinated paraffins (CPs) on thyroid hormone levels and enzyme activities in rats. *Organohalogen Compounds* 35: 391–394.
- Herrmann, T.; Lohmann, N.; Paepke, O. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish, fish oil, fish meal and fish feed samples of various origin. *Organohalogen Compd.* 2005, 67, 640-643.
- Hites, R. A.; Foran, J. A.; Carpenter, D. O.; Hamilton, M. C.; Knuth, B. A.; Schwager, S. J. Global assessment of organic contaminants in farmed salmon. *Science* 2004a, 303 (5655), 226-229.

- Hites, R. A.; Foran, J. A.; Schwager, S. J.; Knuth, B. A.; Hamilton, M. C.; Carpenter, D. O. Global assessment of polybrominated diphenyl ethers in farmed and wild salmon. *Environ. Sci. Technol.* 2004b, 38, 4945-4949.
- Jacobs, M. N.; Covaci, A.; Gheorghe, A.; Schepens, P. Time trend investigation of PCBs, OCPs and PBDEs in n-3 polyunsaturated fatty acid rich dietary fish oil and vegetable oil supplements; nutritional relevance for human essential n-3 fatty acid requirements. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 1780-1788.
- Jacobs, M.; Covaci, A.; Schepens, P. Investigation of selected persistent organic pollutants in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*), salmon aquaculture feed, and fish oil components of the feed. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 2797-2805.
- Janák, K., Covaci, A., Voorspoels, S. en Becher, G., 2005 Hexabromocyclododecane in marine species from the Western Scheldt estuary: Diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation. *Environmental Science and Technology* 39:1987-1994.
- Jansson B., Andersson R., Asplund L., Litzén K., Nylund K., Sellström U., Uvemo U., Wahlberg C., Wideqvist U., Odsjö T. en Olsson M., 1993 Chlorinated and brominated persistent organic pollutants in biological samples from the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12: 1163-1174.
- Jaspers V, Covaci A, Maervoet J, Dauwe T, Schepens S, Eens M (2005) Brominated flame retardants and organochlorine pollutants in eggs of little owl (*Athene noctua*) from Belgium. *Environmental Pollution*, 136: 81-88
- Jaspers VLB, Covaci A, Voorspoels S, Dauwe T, Eens M, Schepens P (2006a) Brominated flame retardants and organochlorine pollutants in aquatic and terrestrial predatory birds: Levels, patterns, tissue distribution and condition factors. *Environmental Pollution*, 139:340-352.
- Johnson-Restrepo, B., Kannan, K., Rapaport, D.P. en Rodan, B.D., 2005 Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue from New York. *Environmental Science and Technology* 39, 5177-5182.
- Jones-Otazo, H. A., Clarke, J. P., Diamond, M. L., Archbold, J. A., Ferguson, G., Harner, T., Richardson, G.M., Ryan, J.J. en Wilford, B., 2005 Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? an analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs. *Environmental Science and Technology* 39: 5121-5130.
- Karlsson, M., Julander, A., van Bavel, B. en Hardell, L., 2007. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust. *Environment International* 33: 62-69.
- Kazda R, Hajslova J, Poustka J, Cajka T, 2004. Determination of polybrominated diphenyl ethers in human milk samples in the Czech Republic. Comparative study of negative chemical ionisation mass spectrometry and time-of-flight high-resolution mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 520:237-243
- Knoth, W., Mann, W., Meyer, R. en Nebhuth, J., 2003 Brominated diphenyl ethers in indoor dust. *Organohalogen Compounds* 62: 207-210.
- Krautter, M. en Seidl, E., 2002 Dauergifte - Bedrohung für das Leben in den Alpen. Greenpeace, 9 oktober 2002, 32p.
- Law RJ, Allchin CR, de Boer J, Covaci A, Herzke D, Lepom P, Morris S, Tronczynski J, de Wit CA (2006) Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64: 187-208 (I.F. 2.297).
- Law RJ, Kohler M, Heeb N, Gerecke A, Schmid P, Voorspoels S, Covaci A, Becher G, Janák K, Thomsen C (2005) Hexabromocyclododecane (HBCD) - a challenge for environmental scientists and regulators. *Environmental Science and Technology*, 39: 281A-287A (I.F. 4.054)
- Leonards, P.E.G., van der Veen, I. en van Hesseligen, J., 2002 Persistent organic pollutants in Arctic char from a high mountain lake in the Alps. RIVO Netherlands Institute for Fisheries Research, report nr. C044/02.
- Leung, A., Cai, Z.W. en Wong, M.H., 2006 Environmental contamination from electronic waste recycling at Guiyi, Southeast China. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 8: 21-33.
- Leung, A.O.W., Luksemburg, W.J. en Wong, M.H., 2007 Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residues at Guiyi, an electronic waste recycling site in southeast China. *Environmental Science and Technology* 41, 2730-2737.
- Lindström, G., Wingfors, H., Dam, M. en van Bavel, B., 1999 Identification of 19 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in long-finned pilot whale (*Globicephala melas*) from the Atlantic. *Arch. Environmental Contamination and Toxicology* 36: 355-363.

- Mazdai A, N.G. Dodder, M.P. Abernathy, R.A. Hites, R.M. Bigsby, Environ. Health Perspect. 111 (2003) 1249.
- Meneses M, Wingfors H, Schumacher M, Domingo JL, Lindstrom G, van Bavel B (1999) Polybrominated diphenyl ethers detected in human adipose tissue from Spain. *Chemosphere* 39:2271–2278
- Meironyte DG, K. Noren, A° . Bergman, J. Toxicol. Environ. Health (Part A) 58 (1999) 329.
- Meironyte Guvenius D, Bergman A, Noren K (2001) Polybrominated diphenyl ethers in Swedish human liver and adipose tissue. *Arch Environ Contam Toxicol* 40:564–570
- Milieuhandhavingsrapport 2005. Afdeling Milieu-inspectie, Department Leefmilieu, Natuur en Energie Vlaamse Overheid. D-2006-3241-276.
- Morris, S., Allchin, C.R., Zegers, B.N., Haftka, J.J.H., Boon, J.P., Belpaire, C., Leonards, P.E.G.; Van Leeuwen, S.P.J. en de Boer, J., 2004 Distribution and fate of HBCD and TBBP-A flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. *Environmental Science and Technology* 38: 5497-5504.
- Mozaffarian, D.; Rimm, E. B. Fish intake, contaminants, and human health. Evaluating the risks and the benefits. *JAMA* 2006, 296, 1885-1899.
- Naert C, Piette M, Bruneel N, Van Peteghem C (2006) Occurrence of Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers in Belgian Human Adipose Tissue Samples. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 50: 290–296
- Norén, K. en Meironyté, D., 1998 Contaminants in Swedish human milk. Decreasing levels of organochlorine and increasing levels of organobromine compounds. *Organohalogen Compounds* 38: 1–4.
- Norén, K. en Meironyté, D., 2000 Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20–30 years. *Chemosphere* 40: 1111–1123.
- Norstrom, R.J., Moisy, J., Simon, M., Wakeford, B. en Weseloh, D.V., 2001 Spatial and temporal trends of brominated diphenyl ethers detected in Great Lakes herrinh Gulls, 1981 to 2000. 3rd Annual Workshop on Brominated flame Retardants in the Environment, Ontario, Canada, August 23-24, 2001.
- Petreas M, She JW, Brown FR, Winkler J, Windham G, Rogers E, Zhao GM, et al. (2003) High body burdens of 2,2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) in California women. *Environ Health Perspect* 111:1175–1179
- Pirard C, E. de Pauw, J.F. Focant, *Organohalogen Compd.* 61 (2003) 263.
- Pirard C, De Pauw E, Focant JF. 2003. *Organohalogen Compd.* 64:158–161.
- RDC. Substitutie van hooggechloreerde korte keten paraffines, trichloorbenzeen, musk-xylenen, nonylfenolen, nonylphenoethoxylaten, gebromeerde vlamvertragers en ftalaten, studie uitgevoerd in opdracht van AMINABEL, 2001.
- Roosens L, Neels H, Koppen G, Schoeters G, Nelen V, van Larebeke N, Blust R, Covaci A. PBDE levels in pooled serum samples of newborns, adolescents and adults from Flanders, Belgium. Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Workshop on Brominated Flame Retardants, Amsterdam, The Netherlands, 24-27 April 2007.
- Schechter A, Vuk MP, Ppke O, Ryan JJ, Birnbaum L, Rosen R (2003) Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in US mothers milk. *Environ Health Perspect* 111:1723–1729.
- Schryvers P, Bernaert P, Baert R. Reducing the levels of BFRs in emissions of industrial waste water: the enforcement approach. *Organohalogen Compounds*, 68, 503-506, 2006.
- She JW, Petreas M, Winkler J, Visita P, McKinney M, Kopec D (2002) PBDEs in the San Francisco Bay area: Measurements in harbor seal blubber and human breast adipose tissue. *Chemosphere* 46:697–707
- Sidhu, K. S. Health benefits and potential risks related to consumption of fish or fish oil. *Regul. Toxicol. Pharm.* 2003, 38, 336-344.
- Simopoulos, A. Essential fatty acids in health and chronic disease. *Am. J. Clin. Nutr.* 1999, 70, 560S-569S.
- Sjödin A, Hagmar L, Klasson-Wehler E, Kronholm-Diab K, Jakobsson E, Bergman Å (1999) Flame retardant exposure: Polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environ Health Perspect* 107:643–648
- Sjödin A, Patterson DG, Bergman Å (2003) A review on human exposure to brominated flame retardants—Particularly polybrominated diphenyl ethers. *Environ Int* 29:829–839

- Sjödin, A., Päpke, O., McGahee, E., Jones, R.S., Lapeza, C.R., Focant, J.F., Wang, R.Y., Zhang, Y., Needham, L.L., Herrmann, T. en Patterson Jr., D.G. 2004 Concentration of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in House Hold Dust – Inhalation a Potential Route of Human Exposure. The third international workshop on brominated flame retardants, Toronto, ON, Canada, June 6-9.
- Sjödin, A., Thuresson, K., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E. en Bergman, Å., 1999 Occupational exposure to polybrominated diphenyl ethers at dismantling of electronics – Ambient air and human serum analysis. *Organohalogen Compounds* 43: 447–450.
- Stapleton, H. M., Dodder, N. G., Offenberg, J. H., Schantz, M. M. en Wise, S. A., 2005 Polybrominated diphenyl ethers in house dust and clothes dryer lint. *Environmental Science and Technology* 39: 925-931.
- Stapleton, H.M., Schantz, M. en Wise, S., 2004 Polybrominated diphenyl ether measurements in household dust. The third international workshop on brominated flame retardants, Toronto, ON, Canada, June 6-9.
- Steyaert, B. en Gauderis, J., 1994 Overige nijverheid in: Leren om te keren. Milieu- en Natuurrapport Vlaanderen. Verbruggen, A. (Ed), Vlaamse Milieumaatschappij, Garant Leuven-Apeldoorn, 129-142.
- Strandman T, Koistinen J, Kiviranta H, Vuorinen PJ, Tuomisto J, Vartiainen T. 1999. *Organohalogen Compd.* 40: 355-358.
- Tan, J., Cheng, S. M., Loganath, A., Chong, Y. S. en Obbard, J. P., 2007 Polybrominated diphenyl ethers in house dust in Singapore. *Chemosphere* 66: 985-992.
- Thomas GO, Wilkinson M, Hodson S, Jones KC. 2006. *Environ. Pollut.* 141: 30-41.
- Thomsen C, E. Lundanes, G. Becher, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1414.
- Van den Steen E, Dauwe T, Covaci A, Jaspers V, Pinxten R, Eens M (2006) Within- and among-clutch variation of organohalogenated contaminants in eggs of great tits (*Parus major*). *Environmental Pollution* 144: 355-359.
- Van Wouwe N, Covaci A, Kannan K, Gordon J, Chu A, Eppe G, De Pauw E, Goeyens L. 2004. *Organohalogen Compd.* 66: 2818-2824.
- VMM, Gebromeerde vlamvertragers: waar rook is, is vuur? november 2002.
- Voorspoels S., Covaci A., Jaspers V., Lepom P., Schepens P., 2006a. Levels and distribution of PBDEs in various tissues of birds of prey. *Environmental Pollution* 144: 218-227.
- Voorspoels S., Covaci A., Jaspers V., Neels H. en Schepens P., 2007a Biomagnification of PBDEs in three small terrestrial food chains. *Environmental Science and Technology* 41: 411-416.
- Voorspoels S., Covaci A., Lepom P., Escutenaire S. en Schepens P., 2006b Remarkable findings concerning PBDEs in the terrestrial top-predator red fox (*Vulpes vulpes*). *Environmental Science and Technology* 40: 2937-2943.
- Voorspoels S., Covaci A., Maervoet J., Schepens P., 2004b PBDEs in marine and freshwater sediments from Belgium: Levels, profiles and relations with biota. *Journal of Environmental Monitoring* 6: 914-918.
- Voorspoels S., Covaci A., Neels H., Schepens P., 2007b Dietary PBDE intake: A market-basket study in Belgium. *Environmental International* 33: 93-97.
- Voorspoels S., Covaci A., Schepens P. 2003 Polybrominated diphenyl ethers in marine species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt estuary: levels, profiles, and distribution. *Environmental Science and Technology* 37:19: 4348-4357.
- Voorspoels, S., Covaci, A., Maervoet, J. De Meester I. en Schepens, P., 2004a Levels and profiles of PCBs and OCPs in marine benthic species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary. *Marine Pollution Bulletin* 49: 393-404.
- Wang, D.L., Cai, Z.W., Jiang, G.B., Leung, A., Wong, M.H. en Wong, W.K., 2005 Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility. *Chemosphere* 60: 810-816.
- Weiss J, L. Meijer, P. Sauer, L. Linderholm, I. Athanassiadis, Å. Bergman, *Organohalogen Compd.* 66 (2004) 2677.
- WHO/ICPS, 1998. Environmental Health Criteria 205: Polybrominated Dibenzodioxins and dibenzofurans. World Health Organization, Geneva.
- Wilford, B. H., Shoeib, M., Harner, T., Zhu, J. en Jones, K. C., 2005. Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Ottawa, Canada: Implications for sources and exposure. *Environmental Science and Technology* 39: 7027-7035.



Wu, N., Herrmann, T., Paepke, O., Tickner, J., Hale, R., Harvey, E., LaGuardia, M., McClean, M.D. en Webster, T.F., 2007 Human exposure to PBDEs: Associations of PBDE body burdens with food consumption and house dust concentrations. *Environmental Science and Technology* 41: 1584-1589.

Zennegg, M.; Schmid, P. PCDD/F, PCB, dioxin-like PCB and PBDE in fish oil used as dietary supplement in Switzerland. *Organohalogen Compd.* 2006, 68, 1967-1971.

## Medewerkers voorgaande MIRA-rapporten

Het thema van de gebromeerde vlamvertragers is pas voor het eerst aan bod gekomen in MIRA-T 2003 (als apart hoofdstuk). Vanaf MIRA-T 2004 vormen de gebromeerde vlamvertragers een onderdeel van het hoofdstuk Verspreiding van Persistente Organische Polluenten (POP's). Onderstaande lectoren zijn deze die hun medewerking verleend hebben aan MIRA-T 2003 en/of MIRA-T 2004.

## Lectoren

Stefan Acke, Vlaamse Gezondheidsinspectie (MIRA-T 2004)  
Yorg Aerts, OVAM (MIRA-T 2004)  
Raf Bouckaert, BAYER Antwerpen nv (MIRA-T 2004)  
Luc De Bock, Opzoekingscentrum voor de Wegenbouw (MIRA-T 2004)  
Els De Brabanter, VMM (MIRA-T 2004)  
Luk Deurinck, Belgische Petroleum Federatie (MIRA-T 2004)  
Ward De Cooman, VMM (MIRA-T 2004, MIRA-T 2003)  
Miet D'heer, VMM (MIRA-T 2004, MIRA-T 2003)  
Raf De Fré, Mai Wevers, Vito (MIRA-T 2003)  
Marjory Desmedt, VMM (MIRA-T 2004)  
Isabel Dobbelaere, WES Onderzoek & Advies (MIRA-T 2004, MIRA-T 2003)  
Victor Dons, Vlaamse Gezondheidsinspectie (MIRA-T 2003)  
Peter Hoet, Faculteit Geneeskunde, KULeuven (MIRA-T 2004)  
Walter Janssens, Wetenschappelijk Instituut Volksgezondheid (MIRA-T 2004)  
Jan Kegels, Umicore (MIRA-T 2004)  
Frederic Lefevre, BFE (MIRA-T 2003)  
Maja Mampaey, Directoraat-generaal, AMINAL (MIRA-T 2004, MIRA-T 2003)  
Bart Naessens, Afdeling AMINABEL, AMINAL (MIRA-T 2004)  
Johan Nouwen, Vito (MIRA-T 2004)  
Marc Raemaekers, CLO (MIRA-T 2003)  
Klaus Rothenbacker, BSEF-Science Program (MIRA-T 2004, MIRA-T 2003)  
Christel Smets, ELIA (MIRA-T 2004, MIRA-T 2003)  
Veronique Steukers, Albemarle Europe (MIRA-T 2004)  
Bart Thibau, OVAM (MIRA-T 2004)  
Toon Van Daele, IN (MIRA-T 2003)  
Jeroen Vanhooren, VMM (MIRA-T 2004)  
Elizabeth Van Eycken, Vlaamse Liga tegen Kanker (MIRA-T 2003)  
Tom Van Gerven, Afdeling Milieutechnologie, K.U. Leuven (MIRA-T 2004, MIRA-T 2003)  
Sofie Van Volsem, VMM (MIRA-T 2003)  
Hugo Westyn, Electrabel (MIRA-T 2004, MIRA-T 2003)

## Afkortingen

ABS: acrylonitril butadien styreen

BFR's: gebromeerde vlamvertragers

BSEF: Bromine Science and Environmental Forum

HBBD: hexabromocyclododecaan

PP: polypropyleen

EVA: ethyleen vinylacetaat copolymeer

EPDM: ethyleen propyleen diene monomeer

HIPS: high impact polystyreen

IPPC-EPER: European Pollutant Emission Register

KRLW: Europese Kaderrichtlijn Water

OESO: organisatie voor economische samenwerking en ontwikkeling

OSPAR: The Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, Oslo en Parijs Commissies, 22 September 1992.

PBB's: polygebromeerde bifenylen

PBDE's: polygebromeerde difenylethers

TBBP-A: tetrabromobisphenol-A

µg/kg o.c.: organische koolstof

## Begrippen

Bio-accumulatie: opstapeling van lichaamsvreemde stoffen in plantaardige en dierlijke weefsels.

Biobeschikbaarheid: de fractie van een pollutant die door organismen kan worden opgenomen.

Biomagnificatie: verhoging van de concentratie aan chemische stoffen in organismen als gevolg van doorstroming doorheen de verschillende trofische niveaus van de voedselpiramide.

biomonitoring: om blootstelling en effecten van toxische stoffen bij de bevolking in te schatten, wordt ondermeer biologische monitoring toegepast, waarbij de vaststelling van het geïntegreerde blootstellingsniveau berust op metingen van de inwendige dosis van een stof in bloed, urine of andere biologische media. Om de inwendige blootstelling te koppelen aan vroegtijdige omkeerbare effecten, kunnen bovendien biomerkers van effect gemeten worden.

Dioxines: groep van 75 gechloreerde dibenzo(p)dioxines en 135 gechloreerde dibenzofuranen die worden gevormd bij de onvolledige verbranding van organisch materiaal in aanwezigheid van een chloorbron.

Ecotoxicologisch: betreffende de toxische effecten op organismen of ecosystemen.

Emissiefactor: coëfficiënt die de activiteitsdata relateert aan een hoeveelheid van een chemisch product. Dit product is de bron van latere emissies. Emissiefactoren zijn dikwijls gebaseerd op een staal van berekende data, waarvan het gemiddelde wordt genomen om een representatieve emissiefactor te ontwikkelen. Deze geldt voor een gegeven activiteit onder een gekende set van operationele condities.

Grenswaarde: waarde die wettelijk niet overschreden mag worden. Een overschrijding van deze waarde moet aanleiding geven tot het treffen van maatregelen.

lipofiel: in vet oplosbaar

No Observed Effect Concentration (NOEC): de hoogste concentratie waarbij geen nadelige effecten worden waargenomen. (toxicologie).

Persistent: niet of zeer moeilijk afbreekbaar.

richtlijn (Europese): een besluit dat bindend is voor de lidstaten wat betreft een in de richtlijn uitgedrukt te bereiken resultaat. De lidstaten zijn vrij de vorm en middelen te bepalen nodig om aan de richtlijn te voldoen. Bij niet naleving kan de Commissie een procedure inzetten krachtens art. 226 (ex. art. 169).

Richtwaarde: beleidsmatig na te streven milieukwaliteitsdoelstelling met opgave van tijdstippen voor de realisatie.

Streefwaarde: milieukwaliteitsdoelstelling waarbij geen nadelige effecten te verwachten zijn.

## Eenheden

|                 |                         |
|-----------------|-------------------------|
| °C              | = graden Celcius        |
| atm             | = atmosfeer             |
| Nm <sup>3</sup> | = normaal kubieke meter |
| m <sup>2</sup>  | = meter in het kwadraat |
| j               | = jaar                  |
| u               | = uur                   |
| g               | = gram                  |
| l               | = liter                 |